UNION INTERNATIONALE

DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

COMPTES RENDUS

DE LA

SIXIÈME CONFÉRENCE INTERNATIONALE

DE LA CHIMIE

BUCAREST : 22-25 JUIN 1925

SECRÉTARIAT GÉNÉRAL

JEAN GÉRARD

49, Rue des Mathurins, Paris

UNION INTERNATIONALE

DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

COMPTES RENDUS

DE LA

SIXIÈME CONFÉRENCE INTERNATIONALE DE LA CHIMIE

BUCAREST : 22-25 JUIN 1925

SECRÉTARIAT GÉNÉRAL
JEAN GÉRARD
49, Rue des Mathurins, Paris

TABLE DES MATIÈRES

UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

ORGANISMES OFFICIELS ADHÉRENTS A L'UNION

Afrique du Sud : GOUVERNEMENT.
The Secretary of Mines and Industries, Pretoria.

Argentine : GOUVERNEMENT.
S/c S.E.M. le Ministre de la République Argentine, 22, rue de la Trémoille, Paris.

Australie : AUSTRALIAN NATIONAL RESEARCH COUNCIL,
Royal Society's House, 5, Elisabeth Street, Sydney.

Belgique : COMITÉ NATIONAL BELGE DE CHIMIE,
37, boulevard du Parc, Gand.

Brésil : SOCIÉTÉ BRÉSILIENNE DE CHIMIE,
Rua 1º de Março, 15, Sob, Rio de Janeiro.

Canada : CANADIAN INSTITUTE OF CHEMISTRY
57, Queen Street West, Toronto.

Chili : GOUVERNEMENT.
S/c S.E. M. le Ministre du Chili,
23, avenue du Bois de Boulogne, Paris.

Danemark : DANSKE KEMISKE FORENINGERS FAELLESRAAD FOR INTERNATIONALT SAMARBEJDE,
5, Ostervoldgade, Copenhague.

Espagne : FEDERACION ESPAÑOLA DE SOCIEDADES QUIMICAS,
23-1º, Calle de Jordan, Madrid (10).

Esthonie : SOCIÉTÉ DES CHIMISTES ESTHONIENS,
Ruutli 24, Tallinn.

États-Unis : NATIONAL RESEARCH COUNCIL, DIVISION OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY,
B & 21st streets, Washington, D.C.

France : FÉDÉRATION NATIONALE DES ASSOCIATIONS DE CHIMIE,
49, rue des Mathurins, Paris (8e).

Grande-Bretagne : BRITISH FEDERAL COUNCIL FOR PURE AND APPLIED CHEMISTRY,
Holmefield, 157, Haverstock Hill, London, N.W.3.

Grèce : GOUVERNEMENT.
S/c S.E.M. le Ministre de Grèce,
17, rue Auguste-Vacquerie, Paris.

Italie : CONSIGLIO NAZIONALE DI CHIMICA,
154, Via 4 Novembre, Rome.

Japon : NATIONAL RESEARCH COUNCIL,
Department of Education, Tokio.

Lettonie : SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE LETTONIE.
4, boulevard Kronvald, Riga.

Luxembourg : GOUVERNEMENT,
M. le Ministre de l'Agriculture et de la Prévoyance Sociale, Luxembourg.

Norvège : NORSK KEMISK SELSKAP,
7, Rosenkrantzgt., Oslo.

Pays-Bas : CHEMISCHE RAAD VAN NEDERLAND,
37, Wilhelminapark, Utrecht.

Pérou : GOUVERNEMENT.
S c S.E.M. le Ministre du Pérou,
14, rue de Chateaubriand, Paris.

Pologne : FÉDÉRATION NATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE,
École Polytechnique, Varsovie.

Portugal : SOCIEDADE CHIMICA PORTUGUEZA,
Faculdade de Sciencias da Universidade, Lisbonne

Roumanie : SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE ROUMANIE,
2, Splaiul Magheru, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : GOUVERNEMENT.
S c S.E.M. le Chargé d'Affaires,
45, Avenue de Villiers, Paris.

Suisse : CONSEIL DE LA CHIMIE SUISSE,
13, rue Bellot, Genève.

Tchécoslovaquie : SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE TCHÉCOSLOVAQUIE,
École Polytechnique, Laboratoire de Chimie, Prague.

Uruguay : GOUVERNEMENT.
S/c S.E.M. le Ministre de l'Uruguay,
78, Avenue Kléber, Paris.

BUREAU DE L'UNION :

1925-1928

PRÉSIDENT

M. Ernst COHEN, membre de l'*Académie Royale d'Amsterdam*, professeur à l'Université d'Utrecht.

VICE-PRÉSIDENTS

M. Gabriel BERTRAND, membre de l'*Institut*, président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France*, professeur à la Sorbonne, chef de service à l'*Institut Pasteur*, 26, rue Dutot, Paris.

M. Stephen MINOVICI, secrétaire général de la *Societatea de Chimie din Romania*, professeur de Chimie organique à l'Université, 2, Splaiul Magheru, Bucarest.

M. Raffaelo NASINI, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei* et du Conseil Supérieur de l'Instruction publique, professeur à l'Université de Pise.

M. James-F. NORRIS, président de l'*American Chemical Society*, ancien président de la *Division of Chemistry and Chemical Technology, National Research Council*, 1709, G. street, Washington.

M. Amé PICTET, président du *Conseil de la Chimie Suisse*, professeur à l'Université de Genève, 13, rue Bellot, Genève.

M. Frédéric SWARTS, membre de l'*Académie Royale de Belgique*, président du *Comité National Belge de Chimie*, professeur à l'Université de Gand, 37, boulevard du Parc, Gand.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL

M. Jean GÉRARD, ingénieur-chimiste, secrétaire général de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France*, du *Comité National de Chimie* et de la *Société de Chimie Industrielle*, 49, rue des Mathurins, Paris.

CONSEIL DE L'UNION

1925-1928

Afrique du Sud :

M. le Dr C. Juritz, M.-A., D. Sc., F.I.C.

Argentine :

M. le Dr Marcos-M. Gutierrez, directeur des *Offices Nationaux de Chimie*, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique :

M. F. Swarts, membre de l'Académie Royale de Belgique, président du *Comité National Belge de Chimie*, 37, boulevard du Parc, à Gand.

Brésil :

MM. Alvaro Alberto, industriel, professeur de Chimie à l'Escola Naval, rua Barata Ribeiro, 466, Rio de Janeiro.
José del Vecchio, professeur de Chimie à la Faculdade de Medicina et directeur du Laboratorio Bromatologico, rua Camerino, 27, Rio de Janeiro.
Paulo Ganns, industriel, ex-professeur de Chimie à l'Escola de Chimica Industrial, secrétaire de la *Sociedade Brasileira de Chimica*, rua D. Carlota, 60, Rio de Janeiro.
Freitas Machado, professeur de Chimie à l'Escola Superior de Agricultura et à l'Escola de Chimica Industrial, président de la *Sociedade Brasileira de Chimica*.
Luiz de Queiroz, industriel, professeur à l'Escola de Pharmacia. Caixa postal, 2015, São Paulo.
Mario Saraíva, ex-professeur de Chimie à l'Escola Superior de Agricultura, directeur de l'Instituto de Chimica, Gavea, Rio de Janeiro.

Canada :

MM. Georges Baril, M. D., professeur de Chimie à l'Université de Montréal.
R.-F. Ruttan, M. D., D. Sc., F.R.S.C., directeur de l'Institut de Chimie à l'Université Mc Gill, de Montréal, ancien président de la *Society of Chemical Industry*.

Chili :

M. A. Morvillez, délégué en France des Producteurs de Nitrate de Soude du Chili, 60, rue Taitbout, Paris.

Danemark :

M. Einar Biilmann, président du *Danske Kemiske Foreningers Faellesraad for Internationalt Samarbejde*, 5, Ostervoldgade, Copenhague.

Espagne :

MM. O. Fernandez, membre de l'Académie Royale des Sciences, professeur à la Faculté de Pharmacie 11, Calle de la Farmacia, Madrid.
J. Giral, professeur de Chimie organique à l'Institut Océanographique, 35, Calle de Atocha, Madrid (12)
E. Hauser, membre de l'Académie Royale des Sciences, professeur à l'Ecole des Mines, 33, Calle de Zorrilla, Madrid.
E. Moles, professeur à l'Université, secrétaire général de la *Federacion Española de Sociedades Quimicas*, 23, Calle de Jordan, Madrid (10).

Esthonie :

M. F. Dreyer, professeur à l'Ecole Polytechnique de Tallinn.

Etats-Unis :

MM. Edward Bartow, professeur à l'Université d'Iowa, Iowa City.
James-F. Norris, président de l'*American Chemical Society*, ancien président de la *Division of Chemistry and Chemical Technology, National Research Council*, 1709, G. Street, Washington.
Walter-A. Patrick, professeur assistant de Chimie, Johns Hopkins University, Baltimore (Maryland).
Charles L. Parsons, Secrétaire général de l'*American Chemical Society*, 1709, G. Street, Washington.
A.-M. Patterson, professeur, Antioch College, Yellow Spring, Xenia (Ohio).
Gérald-L. Wendt, doyen de l'Ecole de Chimie et Physique, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania.

France :

MM. A. Béhal, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, ancien président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France*, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.

F. Bordas, chef du Service des Laboratoires du Ministère des Finances, professeur suppléant au Collège de France, 58, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.

Jean Gérard, secrétaire général de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France* et de la *Société de Chimie Industrielle*, 49, rue des Mathurins, Paris.

P. Kestner, président fondateur de la *Société de Chimie Industrielle*, 38, rue Ribéra, Paris.

L. Lindet, membre de l'Institut et de l'Académie d'Agriculture, professeur à l'Institut Agronomique, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.

Ch. Moureu, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur au Collège de France, président du *Comité National de Chimie*, 18, rue Pierre-Curie, Paris.

Grande-Bretagne :

MM. H.-E. Armstrong, F.R.S., professeur émérite au Collège Impérial de Science et de Technologie, ancien président de la *Chemical Society*, 55, Granville Park, Lewisham, London, S. E., 13.

Dr J.-T. Hewitt, F.R.S., Manor House, Sutton Road, Heston, Middlesex.

T.-M. Lowry, F.R.S., professeur à l'Université de Cambridge, 54, Bateman Street, Cambridge.

Dr S. Miall, secrétaire général du *British Federal Council for pure and applied Chemistry*, Holmefield, 157, Haverstock Hill, London, N. W., 3.

Dr Emile Mond, 22, Hyde Park Square, London, W. 1.

Sir William Pope, F.R.S., professeur de Chimie à l'Université de Cambridge, président du *British Federal Council for pure and applied Chemistry*, ancien président de la *Society of Chemical Industry*.

Grèce :

M. C. Zenghelis, recteur de l'Université d'Athènes, 6, rue Alex.-Soutzo, Athènes.

Italie :

MM. G. Bruni, professeur à l'École Polytechnique de Milan.

Prince P. Ginori-Conti, sénateur du Royaume, 58a, Via Scala, Florence.

R. Nasini, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei* et du Conseil Supérieur de l'Instruction Publique, professeur à l'Université de Pise.

L. Parodi-Delfino, vice-président de l'*Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, 267, Corso Umberto, Rome.

N. Parravano, directeur de l'Istituto Chimico, R. Universita, 89b, Via Panisperna, Rome.

E. Paternó, sénateur du Royaume, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei* et du Conseil Supérieur de la Santé Publique, professeur à l'Université de Rome.

Japon :

MM. K. Ikeda, professeur honoraire de l'Université Impériale de Tokio.

M. Katayama, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokio.

K. Matsubara, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokio.

Y. Osaka, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.

J. Sakurai, professeur honoraire de l'Université Impériale de Tokio.

U. Suzuki, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokio.

Lettonie :

M. Centnerszwer, professeur de Chimie à l'Université de Riga, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Luxembourg

Norvège :

M. E. Boedtker, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université d'Oslo.

Pays-Bas :

MM. Ernst Cohen, membre de l'*Académie Royale d'Amsterdam*, professeur à l'Université d'Utrecht.

H.-R. Kruyt, président du *Chemische Raad van Nederland*, professeur à l'Université d'Utrecht, 37, Wilhelminapark, Utrecht.

Pérou :

Pologne :

MM. Léon Marchlewski, président du *Comité National de Chimie*, professeur à l'Université de Cracovie.
W. Swietoslawski, professeur à l'Ecole Polytechnique, 3, rue Polna, Varsovie.
E. Trepka, professeur à l'Ecole Polytechnique, 2, rue Nowosenatorska, Varsovie.

Portugal :

Roumanie :

MM. P. Bogdan, professeur à l'Université de Iassy.
G. Gané, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Institut Géologique de Roumanie, 2, Chaussée Kisseleff, Bucarest.
D. Radulescu, professeur de Chimie organique à l'Université de Cluj.
Al. Zaharia, professeur de Chimie agricole à l'Université de Bucarest, 2, Splaiul Magheru, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :

MM. Vladimir Brunetti, professeur extraordinaire à l'Université de Belgrade.
Kasta Todorovits, professeur à l'Université de Belgrade.
Douchan Tomitch, professeur à l'Université de Belgrade, directeur au Laboratoire d'essais des matériaux.

Suisse :

M. A. Pictet, président du *Conseil de la Chimie Suisse*, professeur à l'Université, 13, rue Bellot, Genève.

Tchécoslovaquie :

MM. K. Andrlik, professeur à l'École Polytechnique tchèque de Prague, président de la *Société Chimique de Tchécoslovaquie*, Prague.
B. Šetlik, directeur du Musée Technologique de Prague, 25 Marianska, Prague.
E. Votoček, professeur à l'École Polytechnique tchèque de Prague.

Uruguay :

COMMISSION DES FINANCES

1925-1928

Président :

M. U. Pomilio, directeur général technique de la *S. A. Elettrochimica Pomilio*, Strada Argine ai Granili, Naples.

Membres :

MM. E. Bartow, professeur de Chimie à l'Université de l'Etat d'Iowa.
G. Bertrand, membre de l'Institut, président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France*, professeur à la Faculté des Sciences, 26, rue Dutot, Paris.
St. Miall, secrétaire général du *British Federal Council for pure and applied Chemistry*, Holmefield 157, Haverstock Hill, London N.W. 3.

Commissaire Financier Rapporteur :

M. J. Voisin, secrétaire général adjoint de la *Société de Chimie Industrielle*, 21, quai Bourbon, Paris.

COMMISSION INTERNATIONALE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Présidents d'honneur :

MM. J.-W. CLARKE, Geological Survey, Département de l'Intérieur, Washington, U.S.A.
Sir Edward THORPE.

Président :

M. G. URBAIN, membre de l'Institut, président de la *Société Chimique de France*, professeur à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris.

Membres :

MM. F.-W. ASTON, professeur à l'Université de Cambridge, Angleterre.
G. BAXTER, professeur à l'Université Harvard, Cambridge, Mass., U.S.A.
B. BRAUNER, professeur à l'Université Tchèque de Prague, Prague VI.
A. DEBIERNE, maître de Conférences à l'Institut du Radium, 1, rue Pierre-Curie, Paris.
A. LEDUC, professeur à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
E. MOLES, professeur à l'Université de Madrid, 23, Calle de Jordan.
T.W. RICHARDS, professeur à l'Université Harvard, Cambridge, Mass., U.S.A.
F. SODDY, professeur de Chimie à l'Université d'Oxford.

Sous-Commission des Isotopes ; M. ASTON.

Sous-Commission des Éléments radioactifs ; MM. DEBIERNE, SODDY.

Sous-Commission des Masses atomiques ; MM. BAXTER, BRAUNER, LEDUC, RICHARDS.

COMMISSIONS INTERNATIONALES DE RÉFORME DE LA NOMENCLATURE

1925-1928

I — CHIMIE INORGANIQUE

Président : M. W.-P. JORISSEN, professeur à l'Université de Leyde.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Marcos-M. GUTIERREZ, directeur des *Offices Nationaux de Chimie*, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique : M. E. BOURGEOIS, professeur à l'Université de Liége.

Brésil : M. Freitas MACHADO, président de la *Sociedade Brasileira de Chimica*, 82, rue Hilario de Gouvea, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. le Dr Arthur C. NEISH, professeur de Chimie, Queen's University, Kingston (Ont.).

Chili :

Danemark : M. Niels BJERRUM, professeur de Chimie à Den-Kgl.-Veterinaer-og Landbohoijskole, 28, Vendersgade, Copenhague.

Espagne : M. Angel del CAMPO, professeur de Chimie à l'Université de Madrid, 13, Paseo de Atocha, Madrid.

Esthonie : M. A. PARIS, professeur agrégé à l'Université de Tartu.

États-Unis : M. E.-J. CRANE, éditeur des *Chemical Abstracts*, Ohio State University, Columbus, Ohio.

France : M. Georges URBAIN, membre de l'Institut, professeur de Chimie à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris.

Grande-Bretagne : M. T.-M. LOWRY, professeur à l'Université de Cambridge, 54, Bateman Street, Cambridge.

Grèce : M. C. ZENGHELIS, professeur de Chimie à l'Université d'Athènes, 6, rue Alex.-Soutzo, Athènes.

Italie : M. N. PARRAVANO, professeur à l'Université de Rome, 89a, Via Panisperna, Rome.

Japon : M. Masumi CHIKASHIGE, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto

Lettonie :

Luxembourg :

Norvège : M. SEBELIEN, professeur à l'École Supérieure d'Agriculture, à Aas.

Pays-Bas : M. W.-P. JORISSEN, rédacteur en chef du *Chemisch Weekblad* et du *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 11, Hooge Rijndijk, Leyde.

Pérou :

Pologne : M. I. ZAWIDZKI, professeur de Chimie inorganique à l'École Polytechnique de Varsovie, 75, Koszykowa, Varsovie.

Portugal :

Roumanie : M. P. LUDWIG, professeur à la Faculté de Pharmacie, rue du Général-Berthelot, 26, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Alexandre LECCO, professeur agrégé à l'Université de Belgrade.

Suisse : M. F. FICHTER, professeur à l'Université de Bâle, 51, Spitalstrasse, Bâle.

Tchécoslovaquie : M. E. VOTOČEK, professeur de Chimie à l'Ecole Polytechnique, Trojanova, 13, Prague 11.

Uruguay :

COMITÉ DE TRAVAIL

Président : M. W.-P. JORISSEN, rédacteur en chef du *Chemisch Weekblad* et du *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 11, Hooge Rijndijk, Leyde.

Bulletin de la Société Chimique de France : M. DELÉPINE, professeur à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.

Chemical Abstracts ; M. E.-J. CRANE, Ohio State University, Columbus (Ohio).

Gazzetta Chimica Italiana : M. le Prof. N. PARRAVANO, Istituto Chimico, R. Università, 89 *a*, via Panisperna, Rome.

Helvetica Chimica Acta ; M. F. FICHTER, 51, Spitalstrasse, Bâle.

Journal of the Chemical Society ; M. J. GREENAWAY, The Orchard, Chertsey, Surrey.

Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas : M. W.-P. JORISSEN, 11, Hooge Rijndijk, Leyde.

II — CHIMIE ORGANIQUE

Président : M. A.-F. HOLLEMAN, membre de l'*Académie Royale d'Amsterdam*, professeur de Chimie à l'Université d'Amsterdam, Parkweg 7, Bloemendaal.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Julio-J. GATTI, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique : M. G. CHAVANNE, professeur à l'Université de Bruxelles.

Brésil : M. P. GANNS. industriel, secrétaire de la *Sociedade Brasileira de Quimica*, 60, rua D. Carlota, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. le Dr G. STAFFORD WHITBY, Université Mc GILL, Montréal (Queb.).

Chili :

Danemark : M. Einar BIILMANN, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague, 5, Ostervoldgade, Copenhague.

Espagne : M. J.-R. MOURELO, membre de l'Académie Royale des Sciences, professeur de Chimie à l'École Industrielle de Madrid, 14, Calle del Piamonte, Madrid.

Esthonie : M. P. Kogermann, professeur à l'Université de Tartu.

États-Unis : M. le Dr A.-M. Patterson, Organic Chemist, Xenia, Ohio.

France : M. V. Grignard, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lyon, 67, rue Pasteur, à Lyon.

Grande-Bretagne : Sir William Pope, F.R.S., professeur de Chimie à l'Université de Cambridge.

Grèce : M. C. Zenghelis, recteur de l'Université, 6, rue Alex. Soutzo, Athènes.

Lettonie :

Italie : M. Angeli Angelo, professeur à l'Université de Florence, 3, via Gino Capponi, Florence.

Japon : M. Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale, Tohoku, Sendai.

Luxembourg :

Norvège : M. Eyvind Boedtker, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université d'Oslo.

Pays-Bas : M. A.-F. Holleman, membre de l'*Académie Royale d'Amsterdam*, professeur de Chimie à l'Université d'Amsterdam, Parkweg 7, Bloemendaal.

Pérou :

Pologne :

Portugal :

Roumanie : M. St-Minovici, professeur de Chimie organique à l'Université de Bucarest, Splaiul Magheru, 2, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Alexandre Lecco, professeur agrégé à l'Université de Belgrade.

Suisse : M. A. Pictet, professeur de Chimie à l'Université de Genève, 13, rue Bellot, Genève.

Tchécoslovaquie : M. E. Votoček, professeur de Chimie à l'Ecole Polytechnique, 13, Trojanova, Prague (II).

Uruguay :

COMITÉ DE TRAVAIL

Président : M. A.-F. Holleman, membre de l'*Académie Royale d'Amsterdam*, professeur de Chimie à l'Université d'Amsterdam, Parkweg 7, Bloemendaal.

Bulletin de la Société Chimique de France, M. R. Marquis, 1, rue Pierre-Curie, Paris.

Chemical Abstracts : M. A.-M. Patterson, Organic Chemist, Xenia (Ohio).

Gazzetta Chimica Italiana : M. le Prof. A. Peratoner, Istituto Chimico-Farmarceutico R. Università, 89/*a*, via Panisperna, Roma.

Helvetica Chimica Acta : M. A. Pictet, 13, rue Bellot, Genève.

Journal of the Chemical Society, M. J. Greenaway, The Orchard, Chertsey, Surrey.

Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas : M. A.-F. Holleman, 7, Parkweg, Bloemendaal.

III — CHIMIE BIOLOGIQUE

Président : M. Gabriel Bertrand, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, chef de Service à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Alfredo Sordelli, directeur de l'Institut Bactériologique du Département National d'Hygiène, Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique : M. le Dr Slosse.

Brésil : M. J. del Vecchio, professeur de Chimie à la Faculté de Médecine, directeur du Laboratoire de Bromatologie, 27, rue Camerino, Rio-de-Janeiro.

Canada : Mlle Dr Clara Benson, Université de Toronto, (Ont.).

Chili :

Danemark : M. Orla Jensen, professeur de Chimie biologique appliquée à l'Institut Polytechnique Royal du Danemark, 95a, Sortedamsdossering, Copenhague.

Espagne : M. J.-R. Carracido, recteur de l'Université, membre de l'Académie Royale des Sciences, 10, Calle de Fernando VI, Madrid.

Esthonie : M. P. Kogermann, professeur à l'Université de Tartu.

États-Unis : M. le Dr H.-C. Sherman, Chairman Department of Chemistry, Columbia University, New-York (N.-Y.).

France : M. G. Bertrand, membre de l'Institut, chef de service à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot, Paris.

Grande-Bretagne : M. A. Harden, professor of Biochemistry, University of London, The Lister Institute, Chelsea, Londres.

Grèce : M. S.-P. Dontas, professeur extraordinaire de Physiologie, 6, rue Farmacki, Athènes.

Italie : M. A. Piutti, professeur à l'Université de Naples, 10, Largo S. Marcellino, Naples.

Japon : M. Umetaro Suzuki, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokio.

Lettonie :

Luxembourg :

Norvège : M. Torbjörn Gaarder, docteur ès sciences, Musée de Bergen.

Pays-Bas : M. A.-F. Holleman, professeur de Chimie à l'Université d'Amsterdam, Parkweg 7, Bloemendaal.

Pérou :

Pologne : M. S. Bondzynski, professeur de Chimie physiologique à l'Université de Varsovie.

Portugal :

Roumanie : M. Al. Ionescu, maître de conférences de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie, B-dul Carol, 16, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Vladimir Brunetti, professeur extraordinaire à l'Université de Belgrade.

Suisse : M. A. Pictet, professeur de Chimie à l'Université de Genève, 13, rue Bellot, Genève.

Tchécoslovaquie : M. E. Votoček, professeur à l'Ecole Polytechnique, 13, Trojanova, Prague II.

Uruguay :

COMITÉ DE TRAVAIL

Président : M. G. Bertrand, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, chef de Service à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot, Paris.

MM. A. Harden, The Lister Institute, Chelsea, Londres.
Dr P.-A. Levene, chef du Laboratoire de Chimie, Institut Rockefeller des Recherches Médicales 66th St. and avenue A, New-York City.
A. Pictet, professeur de Chimie à l'Université de Genève, 13, rue Bellot, Genève.
A. Piutti, professeur à la R. Universitá, 10, Largo S. Marcellino, Naples.
S.P.L. Sörensen, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague.

COMMISSION INTERNATIONALE DE DOCUMENTATION

1925-1928

Président : M. Camille Matignon, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, 9, place Marcellin Berthelot, Paris (5e).

Afrique du Sud :

Argentine : M. A. Saubidet, chimiste-conseil au Consulat d'Argentine, 5, rue Herschel, Paris.

Australie :

Belgique : M. J. Timmermans, professeur agrégé à l'Université libre, Solbosch Bruxelles.

Brésil : M. A. Alvaro, professeur de Chimie à l'Ecole Navale, 466, rua Barata Ribeiro, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. le Dr Georges Baril, professeur à l'Université, Montréal (Queb.).

Chili :

Danemark : M. Baggesgaard-Rasmussen, professeur de Chimie à Den Pharmaceutiske Laereanstalt, 25, Stockholmsgade, Copenhague.

Espagne : C. de Madariaga, ingénieur des Mines, 26, Calle del Prado, Madrid (10).

Esthonie :

États-Unis : M. le Dr G.-C. Spencer, Acting Chief of Analytical Reagents, Bureau of Chemistry. U.-S. Department of Agriculture, Washington D. C.

France : M. Camille Matignon, membre de l'Institut, professeur au College de France, vice-président de la *Société de Chimie Industrielle*, rédacteur en chef de *Chimie et Industrie*, 9, place Marcellin-Berthelot, Paris.

Grande-Bretagne :

Grèce : M. C. Zenghelis, recteur de l'Université d'Athènes, 6, rue Alex-Soutzo, Athènes.

Italie : M. G. Bruni, professeur à l'Ecole Polytechnique de Milan.

Japon : M. Koichi Matsubara, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokio.

Lettonie : M. J. Maizit, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Luxembourg :

Norvège :

Pays-Bas : M. F. Donker-Duyvis, ingénieur-chimiste, 18, Keizerstraat, Deventer.

Pérou :

Pologne : M. I. Zawidzki, professeur de Chimie à l'Ecole Polytechnique, 75, Koszykowa, Varsovie.

Portugal :

Roumanie : M. G. Pandele, ingénieur-chimiste, 7 *bis*, Str. Crepuscului, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Douchan Tomitch, professeur à l'Université de Belgrade, directeur du Laboratoire d'Essais des Matériaux.

Suisse : M. F. Fichter, professeur à l'Université de Bâle, 51, Spitalstrasse, Bâle.

Tchécoslovaquie : M. B. Šetlik, ing. directeur du Musée Technologique, 25, Marianska, Prague II

Uruguay :

COMMISSIONS DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DES ÉTALONS CHIMIQUES

1925-1928

I. — BUREAU DES ÉTALONS PHYSICO-CHIMIQUES

Président : M. E.-W. Washburn, ancien président de la *Division of Chemistry and Chemical Technology of the National Research Council*, 21st and B Streets, Washington, D.C.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Victor-J. Bernaola, sous-chef des Laboratoires Sanitaires Nationaux, Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique : M. J. Timmermans, professeur agrégé à la Faculté des Sciences de l'Université libre, Solbosch, Bruxelles.

Brésil : M. M. Saraiva, directeur de l'Institut de Chimie, Gavea, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. le Dr W. Lash Miller, professeur de Chimie à l'Université de Toronto (Ont.).

Chili :

Danemark : M. Niels Bjerrum, professeur de Chimie à Den Kgl.-Veterinaer-og Landbohoijskole, 28, Vendersgade, Copenhague K.

Espagne : M. E. Moles, professeur à l'Université, secrétaire général de la *Federacion Española de Sociedades Quimicas*, 23, Calle de Jordan, Madrid.

Esthonie : M. F. Dreyer, professeur à l'Ecole polytechniqne de Tallinn.

Etats-Unis : M. le Dr E.-W. Washburn, editor in Chief, International Critical Tables, National Research Council, Washington D.C.

France : M. Camille Matignon, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, vice-président de la *Société de Chimie Industrielle*, rédacteur en chef de *Chimie et Industrie*, 9, place Marcellin-Berthelot Paris.

Grande-Bretagne : M. T.-M. Lowry, professeur à l'Université de Cambridge, 54, Bateman Street, Cambridge.

Grèce : M. C. Zenghelis, recteur de l'Université, 6, rue Alex-Soutzo, Athènes.

Italie : M. O. Scarpa, professeur à l'École Polytechnique de Turin.

Japon : M. Masao Katayama, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokio.

Lettonie : M. Centnerszwer, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Luxembourg :

Norvège : M. E. Schreiner, professeur agrégé à la Faculté des Sciences de l'Université d'Oslo.

Pays-Bas : M. E. Cohen, membre de l'*Académie Royale d'Amsterdam*, professeur à l'Université d'Utrecht.

Pérou :

Pologne : M. W. Swietoslawski, professeur à l'École Polytechnique, 3, rue Polna, Varsovie.

Portugal :

Roumanie : M. St. Bogdan, maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie de Bucarest, 48, rue Frumosa, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :

Suisse : M. P. Dutoit, professeur à l'Université de Lausanne, 1, place St-François, Lausanne.

Tchécoslovaquie : M. A. Šimek, professeur à l'École Polytechnique, 65, Kounicova, Brno.

Uruguay :

II — PRODUITS PURS POUR RECHERCHES (RÉACTIFS ANALYTIQUES)

Président : M. A. Kling, directeur du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris, Préfecture de Police, Paris.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Luis Guglialmelli, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Aires et de La Plata.

Australie :

Belgique : M. M. Huybrechts, professeur à l'Université, 5, rue de Chestret, Liége.

Brésil : M. M. Saraiva, directeur de l'Institut de Chimie, Gavea, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. A.-T. Charron, Assistant Deputy Minister, Department of Agriculture, Ottawa (Ont.).

Chili :

Danemark : M. E. Biilmann, professeur de Chimie à l'Université, 5, Ostervoldgade, Copenhague. K.

Espagne : M. J. Casares, professeur à l'Université, Calle de la Farmacia, 11, Madrid.

Esthonie :

Etats-Unis : M. le Dr W.-D. Collins, Chemist-in-Charge, Quality of Water Division, U. S. Geological Survey, Washington, D.C.

France : M. A. Kling, directeur du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris, Préfecture de Police, Paris.

Grande-Bretagne : M. Francis H. Carr, 5, Windmill Hill, London, N. W. 3.

Grèce : M. C. Zenghelis, recteur de l'Université, 6, rue Alex.-Soutzo, Athènes.

Italie : Mme Marussia Bakunin, professeur à l'École Supérieure Polytechnique de Naples, Via Mezzocannone, Naples.

Japon : M. Jasouhiko Asahina, professeur à la Faculté de Médecine, Université Impériale de Tokio.

Lettonie : M. V. Fischer, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Luxembourg :

Norvège : M. le Dr E. Botolfsen, Fredriks-Gate, 3, Oslo.

Pays-Bas : M. A.-F. Holleman, professeur de Chimie à l'Université d'Amsterdam, Parkweg 7 Bloemendaal.

Pérou :

Pologne : M. St. Niementowski, professeur à l'École Polytechnique de Lwow.

Portugal :

Roumanie : M. St-Minovici, professeur de Chimie organique à l'Université de Bucarest, 2, Splaiu Magheru, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Vladimir Njegovan, professeur à l'École Technique supérieure de Zagreb.

Suisse : M. P. Dutoit, professeur à l'Université de Lausanne, 1, place Saint-François, Lausanne.

Tchécoslovaquie : M. Hac Rudolf, professeur à l'École Polytechnique, 13, Trojanova, Prague II.

Uruguay :

COMMISSION INTERNATIONALE DES TABLES DE CONSTANTES

1925-1928

Président : M. F. SWARTS, membre de l'*Académie Royale de Belgique*, professeur à l'Université de Gand, 37, boulevard du Parc, Gand.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr H. DAMIANOVICH, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique : M. F. SWARTS, professeur à l'Université de Gand, 37, boulevard du Parc, Gand.

Brésil : M. A. ALVARO, professeur de Chimie à l'Ecole Navale, 466, rua Barata Ribeiro, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. W. LASH MILLER, professeur de Chimie à l'Université de Toronto (Ont.).

Chili :

Danemark : M. J.-N. BROENSTED, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague, Sölvgade, 83, Copenhague.

Espagne : M. E. MOLES, professeur à l'Université, 23, Calle de Jordan, Madrid.

Esthonie : M. F. DREYER, professeur à l'Ecole polytechnique de Tallinn.

Etats-Unis : M. le Dr E.-W. WASHBURN, editor-in-Chief, International Critical Tables, National Research Council, Washington (D.C.).

France : M. Léon LINDET, membre de l'Institut, professeur à l'Institut Agronomique, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.

Grande-Bretagne : Sir William POPE, F.R.S., professeur de Chimie à l'Université de Cambridge.

Grèce : M. C. ZENGHELIS, recteur de l'Université, 6, rue Alex. Soutzo, Athènes.

Italie : M. R. NASINI, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei*, professeur à l'Université de Pise.

Japon : M. Jukichi OSAKA, professeur à l'Université Impériale de Tokio.

Lettonie : M. V. FISCHER, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Luxembourg :

Norvège : Mlle Ellen GLEDITSCH, professeur agrégé à la Faculté des Sciences de l'Université d'Oslo.

Pays-Bas : M. H.-R. KRUYT, professeur à l'Université d'Utrecht, 37, Wilhelminapark, Utrecht.

Pérou :

Pologne : M. I. ZAWIDZKI, professeur de Chimie à l'Ecole Polytechnique, 75, Koszykowa, Varsovie.

Portugal :

Roumanie : M. C. MUSCELEANU, maître de Conférences de Physique à l'Université de Bucarest, 2, Splaiul Magheru, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :

Suisse : M. A. PICTET, professeur à l'Université de Genève, 13, rue Bellot, Genève.

Tchécoslovaquie : M. J. KREPELKA, professeur à l'Université de Prague.

Uruguay :

COMITE D'ÉTUDE DES SYMBOLES PHYSICO-CHIMIQUES

Président : M. E. COHEN, membre de l'*Académie Royale d'Amsterdam*, professeur à l'Université d'Utrecht.

Membres :

MM. A. FINDLAY, professeur de Chimie à l'Université d'Aberdeen (Ecosse).
Ch. MARIE, chef de travaux à l'Institut de Chimie appliquée, 9, rue de Bagneux, Paris.
R.-B. SOSMAN, Geophysical Laboratory, Washington, D. C.

COMMISSIONS INTERNATIONALES DES LABORATOIRES D'ÉTUDE DES COMBUSTIBLES ET DES PRODUITS CÉRAMIQUES

1925 — 1928

I — COMBUSTIBLES SOLIDES

Président : M. M. Huybrechts, professeur à l'Université de Liège, 5, rue de Chestret, Liège.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Enrique-H. Ducloux, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres et de La Plata.

Australie :

Belgique : M. M. Huybrechts, professeur à l'Université de Liège, 5, rue de Chestret, Liège.

Brésil : M. M. Saraiva, directeur de l'Institut de Chimie, Gavea, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. R.-E. Gilmore, Fuel Testing Laboratory, Dominion Government, Ottawa (Ont.).

Chili : M. le Président de l'Association Charbonnière du Chili, Santiago.

Danemark : M. Carl Iacobsen, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal de Copenhague, Malmôgade, 7, Copenhague.

Espagne : M. J. Martinez Roca, professeur à l'Université, 36, Calle de Hermosilla, Madrid.

Esthonie : M. J. Annusson, professeur adjoint à l'École Polytechnique de Tallinn.

Etats-Unis : M. le Dr S.-W. Parr, professor of Industrial Chemistry, University of Illinois, Urbana (Ill.).

France : M. R. Etienne, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, 69, avenue Victor-Emmanuel III, Paris.

Grande-Bretagne : M. W.-A. Bone, F. R. S., professeur au Collège Impérial, Londres.

Grèce :

Italie : M. Giacomo Levi. professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie industrielle de Bologne.

Japon : M. Tojokichi Takamatsu, professeur honoraire à l'Université Impériale de Tokio, 13, Nishikatamachi, Koganome, Tokio.

Lettonie :

Luxembourg :

Norvège : M. W. Holwech, docteur ès sciences, *Norges Oplysningskontor for Naeringsveiene*, 1, Tordenskjolds gate, Oslo.

Pays-Bas : M. Cl.-G. Driessen, ingénieur-chimiste, directeur de l'usine à gaz, Aylvalaan, 24, Maëstricht.

Pérou :

Pologne : M. I. Zawadzki, professeur à l'Ecole Polytechnique, 75, Koszykowa, Varsovie.

Portugal :

Roumanie : M. G. Gané, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Institut Géologique de Roumanie, 2, Chaussée Kisseleff, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Kosta Todorovits, professeur de Chimie à l'Université de Belgrade.

Suisse : M. le Dr Schlaepfer, directeur du Laboratoire de Contrôle des Combustibles, Ecole Polytechnique, 6, Clausiusstrasse, Zurich.

Tchécoslovaquie : M. J. Kavan, chargé de cours et examinateur de Chimie industrielle à l'Ecole Polytechnique, 19, Karoliny Svetlé, Prague II.

Uruguay :

II — COMBUSTIBLES LIQUIDES ET GAZEUX

Président : M. Georges Gané, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Institut Géologique de Roumanie, 2, chaussée Kisseleff, Bucarest.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Ernesto Longobardi, chef de Laboratoire de l'Office National de Chimie, Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique : M. G. Chavanne, professeur à l'Université de Bruxelles.

Brésil : M. M. Saraiva, directeur de l'Institut de Chimie, Gavea, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. B. Collitt, C/o Rose et Laflamme, 500, St-Paul St, W. Montréal (Qu.).

Chili : M. le Président du Cours des Ingénieurs des Mines du Chili, Santiago.

Danemark : M. P.-E. Raaschou, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal, 83, Seõlvgade, Copenhague K.

Espagne : M. Enrique Hauser, membre de l'Académie des Sciences, professeur à l'École des Mines, 33, Calle de Zorrilla, Madrid.

Esthonie : M. P. Kogermann, professeur à l'Université de Tartu.

États-Unis : M. le Dr E.-H. Leslie, professor of Chemical Engineering, University of Michigan, Ann Arbor (Mich.).

France : M. F. Bordas, professeur suppléant au Collège de France, chef du Service des Laboratoires du Ministère des Finances, 58, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.

Grande-Bretagne :

Grèce :

Italie : M. F. Garelli, professeur à l'École Polytechnique de Turin.

Japon : M. Jinkichi Inouye, professeur à la Faculté de Technologie, Université Impériale Tohoku, Sendai.

Lettonie :

Luxembourg :

Norvège : M. W. Holwech, docteur ès sciences, *Norges Oplysningskontor for Naeringsveiene*, 1, Tordenskjold Gate, Oslo.

Pays-Bas : M. J.-E.-F. de Kok, directeur de la Compagnie Batave du Pétrole, La Haye.

Pérou :

Pologne : M. S. Pilat, professeur à l'Ecole Polytechnique de Lwow.

Portugal :

Roumanie : M. G. Gané, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Institut Géologique de Roumanie, 2, chaussée Kisseleff, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Kosta Todorovits, professeur à l'Université de Belgrade.

Suisse : M. le Dr Schlaepfer, directeur du Laboratoire de Contrôle des Combustibles, École Polytechnique, 6, Clausiusstrasse, Zurich.

Tchécoslovaquie : M. le Dr J. Kavan, chargé de cours et examinateur de Chimie industrielle à l'École Polytechnique, 19, Karoliny Svetle, Prague I.

Uruguay :

III — PRODUITS CÉRAMIQUES

Président : M. G. Capsa, professeur à l'École Polytechnique, Calea Grivitei, 132, Bucarest.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Abel Sanchez Diaz, doyen de la Faculté de Chimie et de Pharmacie de La Plata.

Australie :

Belgique : M. A. Lecrenier, directeur des Cristalleries du Val Saint-Lambert.

Brésil : M. L.-M. Pinto de Queiroz, professeur à l'École de Pharmacie, Caixa Postal 2015, Sao-Paulo.

Canada : M. J.-B. Ferguson, Université de Toronto, Toronto (Ont.).

Chili :

Danemark : M. Carl Iacobsen, professeur de Chimie appliquée à l'École Polytechnique de Copenhague, Malmögade, 7, Copenhague.

Espagne : M. J.-A. De Artigas, 4, Calle de Arrieta, Madrid.

Esthonie : M. E. Jakson, professeur adjoint à l'École Polytechnique de Tallinn.

États-Unis : M. le Dr E.-W. Washburn, editor-in-chief, International Critical Tables, National Research Council, Washington (D.C.).

France : M. A. Granger, professeur à l'École Nationale des Arts et Métiers et à l'École de Céramique de Sèvres, 212, Boulevard Péreire. Paris.

Grande-Bretagne : M. J.-W. Mellor, Sandon House, Regent Street, Stoke on Trent, Londres.

Grèce : M. An. Georgiades, ingénieur, Vieux Phalère, Athènes.

Italie : M. F. Zambonini, professeur à l'Université de Naples, Via Mezzocannone, Naples.

Japon : M. Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire de l'Université Impériale de Tokio, 13, Nishikatamachi, Komagome, Tokio.

Lettonie :

Luxembourg :

Norvège : M. Olaf Andersen, licencié ès sciences, géologue, *Norges Geologiske Undersökelse*, 2, Kronprinsengate, Oslo.

Pays-Bas : M. H.-W. Mauser, ingénieur-chimiste, 20, Julianalaan, Delft.

Pérou :

Pologne : M. I. Zawadzki, professeur à l'École Polytechnique, 75, Koszykowa, Varsovie.

Portugal :

Roumanie : M. G. Capsa, professeur à l'École Polytechnique, Calea Grivitei, 132, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Douchan Tomitch, professeur à l'Université de Belgrade.

Suisse : M. le Dr Schlaepfer, directeur du Laboratoire de Contrôle des Combustibles, École Polytechnique, 6, Clausiusstrasse, Zurich.

Tchécoslovaquie : M. J. Barta, Havlíčkovo námesti, Prague II.

Uruguay :

COMMISSION INTERNATIONALE DE BROMATOLOGIE

1925-1928

Président : M. Orla Jensen, professeur de Chimie biologique appliquée à l'Institut Polytechnique Royal du Danemark, Sortedamsdossering, 95, Copenhague.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Thomas-J. Rumi, chef de Laboratoire de l'Office National de Chimie, professeur titulaire de l'Université de Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique : M. J. Wauters, directeur du Laboratoire de Chimie de la Ville de Bruxelles, membre du Conseil supérieur d'Hygiène, 83, rue Souveraine, Bruxelles.

Brésil : M. J. Del Vecchio, professeur de Chimie à la Faculté de Médecine, directeur du Laboratoire de Bromatologie, 37, rua Camerino, Rio-de-Janeiro.

Canada : M. A.-T. Charron, Assistant Deputy Minister, Department of Agriculture, Ottawa (Ont.),

Chili :

Danemark : M. Orla Jensen, professeur de Chimie biologique appliquée à l'Institut Polytechnique Royal du Danemark, Sortedamsdossering, 95, Copenhague.

Espagne : M. R. Casamada, professeur à l'Université de Barcelone, 241, avenue de la République Argentine, Barcelone.

Esthonie : M. A. Aljak, directeur du Laboratoire municipal de la ville de Tallinn.

États-Unis : M. le Dr C.-L. Alsberg, director of the Food Research Institute, Leland Stanford University, California.

France : M. F. Bordas, professeur suppléant au Collège de France, chef du Service des Laboratoires du Ministère des Finances, 58, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.

Grande-Bretagne :

Grèce : M. Sp. Galanos, professeur extraordinaire à l'Université d'Athènes, Laboratoire de Chimie de l'Université, Athènes.

Italie : M. P. Spica, professeur à l'Université de Padoue.

Japon : Yusuhiko Asahina, professeur à la Faculté de Médecine, Université Impériale de Tokio.

Lettonie : M. E. Zarine, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Luxembourg :

Norvège : M. S. Schmidt Nielsen, professeur à l'École Technique Supérieure de Norvège, Trondhjem.

Pays-Bas : M. G.-L. Voerman, directeur du Laboratoire commercial de l'État, 7, Mesdagsstraat, La Haye.

Pérou :

Pologne : M. S. Bondzynski, professeur de Chimie physiologique à l'Université de Varsovie.

Portugal :

Roumanie : M. S. Vintilescu, professeur à l'Université de Bucarest, Splaiul Domnita Balasa, nº 1, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Vladimir Brunetti, professeur extraordinaire à l'Université de Belgrade.

Suisse : M. le Dr J. Werder, chef des laboratoires du Service Fédéral de l'Hygiène Publique. Berne.

Tchécoslovaquie : M. J. Hanuš, professeur à l'École Polytechnique, Trojanova, 13, Prague, II.

Uruguay :

COMMISSION INTERNATIONALE DE LA PROPRIÉTÉ SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE

1925-1928

Président : Prince Ginori-Conti, sénateur du Royaume, 58a, Via Scala, Florence.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Leguizamon Pondal, sous-directeur des Offices Nationaux de Chimie, professeur titulaire de l'Université de Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique :

Brésil : M. L. Pinto de Queiroz, professeur à l'École de Pharmacie, Caixa Postal 2015, Sao-Paulo.

Canada : M. A.-E. Mac Rae, C/o Patent Office, Ottawa (Ont.).

Chili : M. le Directeur de la Propriété Industrielle.

Danemark : M. K. Warming, ingénieur-chimiste, *Dansk Svovlsyre og Superphosphatfabrik*, 15, Amaliegade, Copenhague.

Espagne : M. E. Hauser, membre de l'Académie des Sciences, professeur à l'École des Mines, 33, Calle de Zorrilla, Madrid.

Esthonie :

États-Unis : M. le Dr R.-B. Moore, director of Development, Dorr Company, 247, Park Avenue, New-York (N.-Y.).

France : M. Paul Kestner, président fondateur de la *Société de Chimie Industrielle*, 38, rue Ribéra, Paris.

Grande-Bretagne : M. Stephen Miall, Holmefield, 157, Haverstock Hill, Londres. N. W. 3.

Grèce : M. C. Beis, professeur à l'Ecole Polytechnique, Athènes.

Italie : M. E. Paterno, sénateur du Royaume, 7, Via S. Vitale, Rome.

Japon : M. Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire à l'Université Impériale de Tokio, 13, Nishikatamachi Komagome, Tokio.

Lettonie : M. V. Munker, chef de la Section des Etats Baltiques au Ministère des Affaires Étrangères, Riga.

Luxembourg :

Norvège : M. B.-F. Halvorsen, professeur, directeur de la *Société Norvégienne de l'Azote*, 7, Solligaten, Oslo.

Pays-Bas: M. J. Alingh Prins, vice-président du Octrooiraad, La Haye.

Pérou :

Pologne: M. A. Szeunert, directeur général de la Société *Przemysl Chemiczy*, Zgierzu.

Portugal :

Roumanie: M. C. Iarca, ingénieur-chimiste, directeur de l'Office de la Propriété Industrielle, 39, rue Luterana, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :

Suisse: M. le D^r^ B^o^ninger, 8, Birmansgasse, Bâle.

Tchécoslovaquie: M. R. Vondraček, professeur à l'École Polytechnique, 95, Veverí, Brno.

Uruguay :

COMMISSION INTERNATIONALE D'HYGIÈNE INDUSTRIELLE

1925-1928

Président : M. Ch. Lormand, auditeur au Conseil Supérieur d'Hygiène de France, 47, rue de Babylone, Paris.

Afrique du Sud :

Argentine : M. le Dr Jorge Magnin, directeur du Laboratoire de Chimie du Département Nationa d'Hygiène, à Buenos-Ayres.

Australie :

Belgique : M. Malvoz.

Brésil : M. L. Pinto de Queiroz, professeur à l'École de Pharmacie, Caixa Postal 2015, Sao-Paulo.

Canada: M. le Dr Georges Baril, professeur à l'Université de Montréal (Québ.).

Chili : M. le Ministre de l'Hygiène, à Santiago.

Danemark: M. Kai Warming, ingénieur-chimiste, *Dansk Svovlsyre og Superphosphatfabrik*, 15, Amaliegade, Copenhague.

Espagne : M. O. Fernandez, membre de l'Académie Royale des Sciences, professeur à la Faculté de Pharmacie, 11, Calle de la Farmacia, Madrid.

Esthonie : M. A. Rammul, professeur d'Hygiène à l'Université de Tartu.

États-Unis: M. le Dr Yandell Henderson, professor of Physiology, Yale University, Medical School, Newhaven (Connecticut).

France: M. Ch. Lormand, auditeur au Conseil Supérieur d'Hygiène de France, 47, rue de Babylone, Paris.

Grande-Bretagne: M. Stephen Miall, Holmefield, 157, Haverstock Hill, Londres, N. W. 3.

Grèce: M. Sp. Dontas, professeur extraordinaire de Physiologie à l'Université d'Athènes, 6, rue Farmaki, Athènes.

Italie : M. U. Pomilio, directeur général technique de la *S. A. Elettrochimica Pomilio*, Strada Argine ai Granili, Naples.

Japon: M. Kotaro Nishizaki, Laboratoire d'Hygiène du Gouvernement, Kanda Izumicho, Tokio.

Lettonie :

Luxembourg :

Norvège: M. P.-W.-K. Bochman, chef du Laboratoire de Chimie de l'Administration Médicale, Oslo.

Pays-Bas : M. J.-P. Treub, directeur des Fabriques de Bougies, à Gouda.

Pérou :

Pologne : M. E. Trepka, ancien professeur à l'École Polytechnique, 2, rue Nowosenatorska, à Varsovie.

Portugal :

Roumanie: M. Al. Ionescu, maître de conférences de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie, 2, Splaiul Gral Magheru, Bucarest.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes : M. Douchan Tomitch, professeur à l'Université de Belgrade.

Suisse: M. le Dr Bosshard, professeur à l'École Polytechnique Fédérale, à Zurich.

Tchécoslovaquie : M. E. Švagr, Obchodní Akademie, Prague II.

Uruguay :

UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

COMITÉ CONSULTATIF

CHIMIE PHYSIQUE

Argentine :

M. Horacio DAMIANOVICH, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

M. Wm. Lash MILLER, F.C.I.C., professeur à l'Université de Toronto, Toronto, Ont.

Danemark :

M. J.-N. BRONSTED, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague, Solvgade, 83, Copenhague.

Esthonie :

M. F. DREYER, professeur à l'École Polytechnique de Tallinn.

France :

MM. A. JOB, professeur à la Sorbonne et au Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue St-Martin.
LANDRIEU, chef du service de la Thermochimie, Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, 9, place Marcellin-Berthelot, Paris.
LEPAPE, sous-directeur du Laboratoire de Chimie Physique à l'Institut Hydrologique et Climatologique du Collège de France, Paris.
MARQUIS, maître de conférences à l'Institut de Chimie appliquée, 1, rue Pierre-Curie.
MATIGNON, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, 9, place Marcellin-Berthelot, Paris.

Japon :

MM. KIKUNAE IKEDA, emeritus professor, Imperial University of Tokyo.
YUKICHI OSAKA, professor, Faculty of Science, Imperial University of Kyoto.

Lettonie :

MM. CENKNERSZWER, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.
A. PETRIKALN, professeur à l'université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Edouard BEKIER, professeur à l'Université de Vilno.
Sigismond KLEMENSIEWICZ, professeur à l'École Polytechnique de Lwow.
Wojciech SWIETOSLAWSKI, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.
Bohdan SZYSZKOWSKI, professeur à l'Institut de Chimie, 53, rue Grodzka, Cracovie.

Roumanie :

MM. E. ANGELESCU, chef de travaux à l'Université de Bucarest.
Petre BOGDAN, professeur à l'Université de Iassy.
Stefan BOGDAN, maître de conférences à la Faculté de Pharmacie de Bucarest, 48, rue Frumoasa.
G.-G. LONGINESCU, professeur à l'Université de Bucarest, 2, Splaiul Magheru.
Dan RADULESCU, professeur de Chimie organique à l'Université de Cluj.

Suisse :

MM. A.-L. BERNOUILLI, professeur de Chimie, 34, Niederholzstrasse, Riehen, près Bâle.
A. BERTHOUD, professeur à l'Université de Neuchâtel, Sâblons, Neuchâtel.
E. BRINER, professeur à l'Université de Genève, 6, rue Bonivard, Genève.

Tchécoslovaquie :

MM. F. WALD, ingénieur, professeur à l'École Polytechnique de Prague, Trojanova ulice, 13.
Jiri BABOROVSKÝ, professeur à l'École Polytechnique, à Brno, Falkensteinova ulice, 7.
Antonin ŠIMEK, professeur à l'Université tchèque, à Brno.
Jaroslav HEYROVSKÝ, professeur à l'Université Charles, Prague-II, Jilska, 2.

CHIMIE MINÉRALE

Argentine :

M. le Dr Marco-M. Gutierrez, directeur des Offices nationaux chimiques et professeur titulaire de l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

M. M.-F. Connor, F.C.I.C., Mines Branch, Dept. of Mines, Ottawa, Ont.

Danemark :

M. N. Bjerrum, professeur de Chimie à Den kgl. Veterinær-og Landbohojskole, Vendersgade, 28, Copenhague.

Esthonie :

M. A. Paris, sous-chef du Laboratoire chimique à l'Université, Tartu.

France :

MM. Copaux, professeur à l'École de Physique et de Chimie Industrielles, 58, boulevard Saint-Marcel, Paris.
Guichard, professeur à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
Guntz, directeur de l'Institut de Chimie de Nancy, 9, rue Hermite, Nancy.
Lebeau, professeur à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.
Pascal, professeur à la Faculté des Sciences de Lille, directeur de l'Institut de Chimie, 103, rue Barthélémy-Delespaul, Lille.

Japon :

MM. Masumi Chikashige, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
Masao Katayama, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
Torakichi Nishikawa, professeur à la Faculté Technique de l'Université impériale de Kyushu, Fukuoka.

Lettonie :

MM. Cenknerszwer, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.
A. Pétrikaln, professeur à l'Université de Riga.

Pologne :

MM. Thadée Estreicher, professeur à l'Université de Cracovie.
Casimir Jablczynski, professeur à l'Université de Varsovie.
Jean Zawidzki, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.
Stanislas Tolloczko, professeur à l'Université de Leopol (Lwow).

Roumanie :

MM. N. Costachescu, professeur à l'Université de Iassy.
N. Costeanu, professeur à l'Université de Cernauti.
Eugen Ludwig, professeur à la Faculté de Pharmacie, rue du General Berthelot, Bucarest.
Gh. Spacu, professeur à l'Université de Cluj.

Suisse :

MM. Dr O. Billeter, professeur à l'Université de Neuchâtel.
Dr P. Dutoit, professeur à l'Université de Lausanne, 1, St-François, Lausanne.
Dr Fr. Fichter, rédacteur des *Helvetica Chimica Acta*, 69, Realpstrasse, Bâle.

Tchécoslovaquie :

MM. Bohuslav Brauner, professeur à l'Université Charles, Prague-II, Albertov.
Bohumil Kužma, professeur de l'Université tchèque, Brno, Morava.
Jindrich Krepelka, professeur agrégé à l'Université Charles, Prague-II, Albertov.
Jaroslav Matějka, professeur à l'École Polytechnique, Brno, Falkensteinova ulice, 7.

CHIMIE ORGANIQUE

Argentine :

M. le Dr Luis Guglialmeli, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

M. Geo.-S. Whitby, F.C.I.C., McGill University, Montréal, Que.

Danemark :

M. E. Biilmann, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague, Ostervoldgade, 5, Copenhague.

Esthonie :

M. P. Kogermann, professeur à l'Université de Tartu.

France :

MM. Béhal, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.

Delépine, professeur à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.

Grignard, professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, directeur de l'École de Chimie Industrielle, 67, rue Pasteur, Lyon.

Moureu, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, 18, rue Pierre Curie, Paris.

Sommelet, professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, 40, rue Bichat, Paris.

Japon :

MM. Yasuhiko Asahina, professeur à la Faculté de Médecine, Université Impériale de Tokyo.

Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.

Koichi Matsubara, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.

Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

MM. V. Fischer, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

P. Lutz, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Charles Dziewonski, professeur à l'Université de Cracovie.

Antoine Korczynski, professeur à l'Université de Poznan (Posen).

Victor Lampe, professeur à l'Université de Varsovie.

Léon Marchlewski, professeur à l'Université de Cracovie, 7, rue Kopernik, Cracovie.

Etienne Niementowski, professeur à l'Ecole Polytechnique de Lwow.

Roumanie :

MM. Dan Radulescu, professeur de Chimie organique à l'Université de Cluj.

Stefan Minovici, professeur de Chimie organique à l'Université de Bucarest.

A. Ostrogovich, professeur de Chimie générale à l'Université de Cluj.

A. Obregea, professeur de Chimie organique à l'Université de Iassy.

M. Mihailescu, maître de conférences à l'Université de Bucarest, 2, Splaiul Magheru.

Suisse :

MM. Dr P. Karrer, professeur de Chimie à l'Université de Zurich.

Dr A. Pictet, professeur à l'Université, 13, rue Bellot, Genève.

Dr H. Rupe, professeur à l'Université ,Feierabendstrasse, 8, Bâle.

Tchécoslovaquie :

MM. Emil Votoček, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.

Victor Veselý, professeur à l'École Polytechnique tchèque, Brno, Falkensteinova, 7.

Josef Frejka, professeur à l'Université tchèque, Brno.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Argentine :

M. Alfredo Sordelli, directeur de l'Institut bactériologique national.

Canada :

M. A.-B. Macallum, Jr., F.C.I.C., Appointed to the University of Western Ontario, London, Ont.

Danemark :

M. S.-P.-L. Sörensen, professeur, chef des services chimiques du Laboratoire Carlsberg, Copenhague, Carlsbergvej 10, Copenhague Valby.

France :

MM. Gabriel Bertrand, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences, chef de service à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot, Paris.

Bridel, secrétaire général de la *Société de Chimie Biologique*, chef de service à l'hôpital Lariboisière, 2, rue Ambroise-Paré, Paris.

Desgrez, membre de l'Académie de Médecine, professeur à la Faculté des Sciences, 73, boulevard Saint-Germain, Paris.

Fosse, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Japon :

MM. Kotaro Nishizaki, directeur du Laboratoire d'Hygiène de l'État, Tokyo (Kanda Izumicho).
Umetaro Suzuki, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

M. E. Zarine, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Stanislas Bondzynski, professeur à l'Université de Varsovie.
Léon Marchlewski, professeur à l'Université, 7, rue Kopernik, Cracovie.
Jean Zaleski, professeur à l'Université de Varsovie.

Roumanie :

MM. Aurel Craifeleanu, chef de travaux à l'Institut de Chimie de Bucarest, 2, Splaiul Magheru.
Alex. Ionescu, maître de conférences de Toxicologie et de Chimie biologique à la Faculté de Pharmacie de Bucarest, B-dul Carol, 16.
Radu Vladescu, professeur à la Faculté de Médecine vétérinaire de Bucarest, Splaiul Magheru.
P. Thomas, professeur à l'Université de Cluj.

Tchécoslovaquie :

MM. Vladimir Němec, docteur, Prague-Vinohrady, Havlickovy sady.
Antonín Hamsík, professeur à l'Université Masaryk, à Brno, Udolní, 73.
Emanuel Formánek, professeur à l'Université tchèque, Prague-Vinohrady, Letohradská, 19.

CHIMIE AGRICOLE

Argentine :

M. Pablo Lavenir, chef du Laboratoire de Chimie du Ministère de l'Agriculture.

Canada :

M. R. Harcourt, F.C.I.C., Ontario Agricultural College, Guelph, Ont.

Danemark :

M. H. Christensen, chef de Laboratoire de Statens Planteavls-Laboratorium, Lyngby.

France :

MM. André, membre de l'Institut, professeur à l'Institut Agronomique, 120, boulevard Raspail, Paris.
Bruno, inspecteur général des Laboratoires au Ministère de l'Agriculture, 42 *bis*, rue de Bourgogne, Paris.
Demoussy, professeur à l'Institut Agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris.
Lindet, membre de l'Institut, professeur à l'Institut Agronomique, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
Schlœsing, membre de l'Institut, professeur au Conservatoire des Arts-et-Métiers, 53, quai d'Orsay, Paris.

Japon :

MM. Kotaro Nishizaki, directeur du Laboratoire d'Hygiène de l'État, Tokyo (Kanda Izumicho).
Umetaro Suzuki, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokyo.

Pologne ;

MM. Dr Felix Rogozinski, professeur à l'Institut Agronomique, 17, allée Mickiewicz, Cracovie.
Dr Ladislas Vorbrodt, professeur à l'Institut Agronomique, 17, allée Mickiewicz, Cracovie.

Roumanie :

MM. Ion Enescu, directeur de la Station Agricole de Bucarest, Baneasa-Herastrau.
Th. Saidel, professeur à l'École Supérieure d'Agriculture de Bucarest, Soseaua Kiselef.
H. Vasiliu, professeur à l'Université de Iassy.
Iul. Voicu, chef de travaux à l'Institut de Chimie de Bucarest, Splaiul Magheru.
Al. Zaharia, professeur de Chimie Agricole à l'Université de Bucarest, 2, Splaiul Magheru.

Suisse :

M. Ch. Dusserre, chef de l'Etablissement Fédéral de Chimie Agricole, Lausanne.
M. Henri Faes, 1, avenue Dapples, Lausanne.

Tchécoslovaquie :

MM. Jan Jelínek, professeur à la Haute École d'Agriculture, Prague.
Rudolf Trnka, professeur à la Haute École d'Agriculture, Brno.
Adolf Ernest, professeur agrégé à l'École Supérieure d'Agriculture, Prague-Vinohrady, Havlickovy sady.

CHIMIE ANALYTIQUE

Argentine :

M. le Dr Enrique Herrero Ducloux, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres et La Plata.

Canada :

M. le professeur L.-J. Rogers, F.C.I.C., University of Toronto, Ont.

Danemark :

M. J. Petersen, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague, Solvgade, 83, Copenhague.

Esthonie :

M. A. Paris, sous-chef du Laboratoire chimique de l'Université, Tartu.

France :

MM. Auger, professeur à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
Chesneau, directeur de l'École Nationale Supérieure des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
Kling, directeur du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris.
Kohn-Abrest, directeur du Laboratoire de Toxicologie, Préfecture de Police, Paris.
A.-Ch. Girard, professeur d'Analyse à l'Institut Agronomique, Paris.

Japon :

MM. Masumi Chikashige, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
Masao Katayama, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
Torakichi Nishikawa, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Lettonie :

MM. V. Fischer, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.
O. Lutz, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Stanislas Glixelli, professeur à l'Institut de Chimie, Poznan Solacz.
Thadée Milobedzki, professeur à l'Université de Poznan.
Marcel Struszynski, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.
Jean Robel, 7, rue Kopernik, Cracovie.

Roumanie :

MM. Spacu, professeur à l'Université de Cluj.
Stefan Minovici, professeur de Chimie organique à l'Université de Bucarest, 16, B-dul Carol.
C. Kollo, conférencier à la Faculté de Pharmacie de Bucarest, 16, B-dul Carol.
Mlle Gab. Chaborsky, chef de travaux au Laboratoire de Chimie analytique, 2, Splaiul Magheru.

Suisse :

MM. Dr Kreis, chimiste cantonal, Bâle.
W.-D. Treadwell, professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Zurich.
M. Duboux, Cully (Vaud).

Tchécoslovaquie :

MM. Josef Hanuš, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.
Jan Novák, professeur à l'École Polytechnique, Brno, Falkensteinova, 7.
Rudolf Hac, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.
Julius Weiss, ingénieur-chimiste, Prague-II, Smečky, 7a.

OUTILLAGE DE L'USINE

Canada :

M. le professeur L.-F. Goodwin, F.C.I.C., Queen's University, Kingston, Ont.

France :

MM. Barbet, industriel, 7, rue de l'Échelle, Paris.
Kaltenbach, industriel, 3, avenue d'Erlanger, Paris.
Kestner, industriel, président fondateur/de la *Société de Chimie Industrielle*, 38, rue Ribéra, Paris.
Lantz, ingénieur-chimiste, 139, rue Lafayette, Paris.
Moritz, ingénieur-chimiste, 3, avenue de Pommereu, Chatou.

Japon :

MM. Masumi Chikashige, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
Masao Katayama, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
Torakichi Nishikawa, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Pologne :

MM. Ceslas GRABOWSKI, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.
Alfred HIRSZOWSKI, docteur, 1, rue Tylna, Lodz.

Roumanie :

M. P. STAEHELIN, professeur à l'École Polytechnique de Bucarest, 132, Calea Grivitei.

Tchécoslovaquie :

M. Josef KAVAN, docteur, Prague-I, ulice Karoliny Svetlé, 19.

OUTILLAGE DU LABORATOIRE

Argentine :

M. le Dr Luis GUGLIALMELI, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

M. A.-F.-G. CADENHEAD, F.C.I.C., Queen's University, Kingston, Ont.

France :

MM. BERLÉMONT, fabricant d'appareils de laboratoire, 11, rue Cujas, Paris.
LEUNE, industriel, 28 *bis*, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
NEVEU, industriel, 18, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
POULENC, industriel, 92, rue Vieille-du-Temple, Paris.
THURNEYSSEN, fabricant d'appareils de laboratoire, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris.

Japon :

MM. MASUMI CHIKASHIGE, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
MASAO KATAYAMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
TORAKICHI NISHIKAWA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Pologne :

M. Casimir KLING, professeur à l'Université de Léopol (Lwow).

Roumanie :

M. le Dr Eugen LUDWIG, professeur à la Faculté de Pharmacie de Bucarest, 26, rue du Général-Berthelot.

Tchécoslovaquie :

MM. Jan KREIDL, ingénieur-chimiste, Prague-I, Husova trida, 7.
Zdenek PEŠKA, Prague-II, Jungmanova trida, 9.

INDUSTRIE DU GAZ ET COKERIES

Argentine :

M. le Dr Ernesto LONGOBARDI, chef de Laboratoire à l'Office Chimique National de Buenos-Ayres.

Canada :

M. Chas. E. WALLIN, F.C.I.C., Sydney, N.S.

Danemark :

M. C.-J.-H. MADSEN, ingénieur-chimiste, Usines à gaz de Copenhague, Ostre Gasværk, Copenhague.

Esthonie :

MM. I. ANNUSSON, professeur adjoint à l'École Polytechnique, Tallinn.
P. KOGERMANN, professeur à l'Université, Tartu.

France :

MM. BARIL, directeur de la Société d'Éclairage, Chauffage et Force Motrice, 22, rue de Calais, Paris.
LAURAIN, ingénieur-conseil à la Société du Gaz de Paris, 6, rue Condorcet, Paris.
LEROUX, chimiste à la Société d'Éclairage, Chauffage et Force Motrice, 22, rue de Calais, Paris.
MEUNIER, professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.
ROULAND, administrateur-délégué de la Société du Gaz de Paris, 6, rue Condorcet, Paris.

Japon :

MM. Jinkichi Inouyé, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire à l'Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

MM. Jaroslaw Dolinski, directeur de l'Usine à gaz, Cracovie.
Emile Piwonski, directeur de l'Usine à gaz, Léopol (Lwow).
Ceslas Swierczewski, directeur de l'Usine à gaz, Varsovie.
Miecislas Seifert, directeur de l'Usine à gaz, Cracovie.
Alexandre Tupalski, ingénieur-chimiste, 16, rue Smolna, Varsovie.

Suisse :

MM. M. Escher, Altstetten près Zurich.
Dr Habel, directeur de l'Usine à gaz, Plainpalais, Genève.

Tchécoslovaquie :

MM. Jaroslav Dvorák, ingénieur, conseiller au Ministère des Travaux publics, Prague, Smichov.
Jan Lenc, ingénieur-chimiste de l'Usine à gaz, à Prague-VIII.
Ladislav Jerie, ingénieur-chimiste, à Privoz, Morava.
Vilém Friebel, ingénieur, directeur central de l'Usine à gaz, Prague-VIII.

HYDROCARBURES, PÉTROLES

Argentine :

M. le Dr Ernesto Longobardi, chef de Laboratoire à l'Office Chimique National de Buenos-Ayres.

Canada :

M. R.-E. Gilmore, F.C.I.C., Fuel Testing Laboratory, Dept. of Mines, Ottawa, Ont.

Esthonie :

MM. I. Annusson, professeur adjoint à l'École Polytechnique, Tallinn.
P. Kogermann, professeur à l'Université, Tartu.

France :

MM. Baume, ingénieur-chimiste, 14, avenue du Président-Wilson, Paris.
Bordas, chef du Service des Laboratoires du Ministère des Finances, 58, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
Brunschweig, sous-directeur de l'Office National des Combustibles, 85, boulevard Montparnasse, Paris.
Mailhe, professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.
Sabatier, doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Japon :

MM. Jinkichi Inouye, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire à l'Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

MM. Casimir Kling, professeur à l'Université de Léopol (Lwow).
Stanislas Pilat, professeur à l'École Polytechnique de Léopol.
Casimir Smolenski, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

Roumanie :

MM. M. Danaila, professeur à l'Université de Bucarest, 142, Calea Mosilor.
G. Gané, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Institut Géologique de Bucarest, 2, Soseaua Kiselef.
G. Sava, directeur des Raffineries de pétrole, Steaua-Româna, Câmpina.
le Dr Emil Severin, professeur à l'École Polytechnique de Bucarest, 132, Calea Grivitei.

Tchécoslovaquie :

MM. Ferdinand Schulz, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.
Josef Mžourer, directeur de la Raffinerie de pétrole, Trstenna, Slovaquie.
Jaroslav Formánek, professeur à l'École Polytechnique, Prague.
Josef Landa, préparateur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.
Jan Karas, ingénieur-chimiste, Prague-Vinohrady, Nerudova, 7.

DISTILLATION DU BOIS ET DÉRIVÉS

Argentine :

M. le Dr Tomàs J. Rumi, professeur titulaire à l'Université et chef de Laboratoire à l'Office Chimique National, Buenos-Ayres.

Canada :

M. Geo.-H. Tomlinson, F.C.I.C., Howard Smith Paper Mills, Montréal, Que.

France :

MM. Brulfer, administrateur-délégué de la Société des Produits chimiques de Clamecy.
R. Duchemin, président de l'*Union des Industries Chimiques*, 29, rue d'Astorg, Paris.
Lichtenberger, directeur technique des Établissements Lambiotte, Prémery (Nièvre).
Pagès, industriel, 34, boulevard Henri-IV, Paris.

Japon :

MM. Jinkichi Inouyé, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire à l'Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

MM. Witold Berezowski, directeur technique des Établissements à Hajnowka.
Adam Koss, professeur à l'Université de Varsovie.

Tchécoslovaquie :

MM. Jan Jedlička, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.
Jan Wiesner, directeur de l'« Acetic », Prague-Vinohrady, Puchmayerova, 31.
František Plzák, professeur à l'Université, Prague-II, Albertov.

INDUSTRIES FRIGORIFIQUES

Argentine :

M. le Dr Martiniano Leguizamon Pondal, sous-directeur des Offices Chimiques Nationaux et professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

France :

MM. Bordas, directeur des Services Scientifiques au Ministère des Finances, 58, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
Georges Claude, membre de l'Institut, industriel, 12, boul. Richelieu, Rueil.
Marchis, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Japon :

MM. Jinkichi Inouye, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire à l'Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

M. Félix Stattler, ingénieur-chimiste, fabrique de l'État, à Chorzow.

Tchécoslovaquie :

MM. Jan Kavan, docteur, Prague-I, ulice Karoliny Svetlé, 19.
Jan Tille, ingénieur-chimiste, Prague-III, Chotkova ulice.

MÉTALLURGIE ET ÉLECTROMÉTALLURGIE

Argentine :

M. le Dr Marcos-Gutierrez, directeur des Offices chimiques Nationaux et professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

M. le Dr A. Stansfield, F.C.I.C., McGill University, Montreal, Que.

Danemark :

M. P. Bergsoe, ingénieur-chimiste, Bulowsvej, 26, Copenhague.

France :

MM. G. CHARPY, membre de l'Institut, 123, rue de Lille, Paris.
FLUSIN, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.
GUILLET, membre de l'Institut, directeur de l'École Centrale des Arts et Manufactures, Paris.
LE CHATELIER, membre de l'Institut, 75, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
PORTEVIN, professeur à l'École Centrale des Arts et Manufactures, 75, rue de Passy, Paris.

Japon :

MM. MASUMI CHIKASHIGE, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
MASAO KATAYAMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
TORAKICHI NISHIKAWA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Pologne :

M. Witold BRONIEWSKI, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

Roumanie :

MM. BALBAREU, professeur à l'École Polytechnique de Bucarest, 132, Calea Grivitei.
G. GANÉ, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Institut géologique, Bucarest, 2, Soseaua Kiselef.

Suisse :

MM. DÉTRAZ, directeur des Usines de Chippis.
M. SCHENKER, directeur des usines de la Lonzà, à Bâle.

Tchécoslovaquie :

MM. Rudolf VONDRÁČEK, professeur à l'École Polytechnique, à Brno.
Otakar QUADRÁT, professeur agrégé à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.
Antonín KRÍŽ, chef chimiste, à Plzen.
A. GLAZUNOV, professeur à la Haute École des Mines, Pribram.

MÉTAUX PRÉCIEUX

Esthonie :

M. A. TIKK, chef de la Section à l'Institut d'État d'épreuves auprès de l'Ecole Polytechnique, Tallinn.

France :

MM. HANRIOT, membre de l'Académie de Médecine, Paris.
JOLIBOIS, professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines, Paris.
MOLINIÉ, chef des Laboratoires du Comptoir Lyon-Alemand, 13, rue de Montmorency, Paris.
VOISIN, ingénieur-chimiste, 21, quai Bourbon, Paris.

Japon :

MM. MASUMI CHIKASHIGE, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
MASAO KATAYAMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
TORAKICHI NISHIKAWA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Pologne :

M. SZUMSKI, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

Roumanie :

M. N. CARDAS, chef du Service de marquage des objets précieux, palais des P.T.T., Bucarest.

Tchécoslovaquie :

MM. František DURDÍK, ingénienr, Prague-NII
J. JIRUŠ, ingénieur, Prague-I, Kozí námestí.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Argentine :

M. le Dr Martiniano LEGUIZAMON-PONDAL, sous-directeur des Offices Chimiques Nationaux et professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

M. le prof. J. WATSON BAIN, F.C.I.C., University of Toronto, Toronto, Ont.

Danemark :

M. K. WARMING, ingénieur-chimiste, Dansk Svovlsyre-og-Superphosphatfabrik, Amaliegade, 15, Copenhague.

Esthonie :

M. F. DREYER, docteur, professeur à l'École Polytechnique, Tallinn.

France :

MM. AGACHE, président du Conseil d'Administration des Établissements KUHLMANN, 117, boulevard Haussmann, Paris.

DELAGE, directeur des Usines de Produits Chimiques de la Compagnie de Saint-Gobain, 1 *bis*, place des Saussaies, Paris.

DIOR, industriel, président de la *Société de Chimie Industrielle*, 7, rue d'Athènes, Paris.

A. GARDAIR, président du Conseil d'Administration de la Compagnie des Produits chimiques du Midi, Marseille.

GUYOT, directeur des Services Scientifiques de la Compagnie d'Alais, Froges et Camargue, à Salindres (Gard).

Japon :

MM. MASUMI CHIKASHIGE, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.

MASAO KATAYAMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.

TORAKICHI NISHIKAWA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Lettonie :

M. PRIMAN, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Arthur LIKIERNIK, ingénieur-chimiste, 11, rue Malachowskiego, Sosnowiec.

Ignace MOŠCICKI, professeur à l'École Polytechnique de Léopol.

Joseph ZAWADZKI, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

Roumanie :

MM. Cristea OTIN, directeur général des Usines chimiques roumaines, Bucarest, 63, Soseaua Panduri.

N. DANAILA, professeur à l'Université de Bucarest, 142, Calea Mosilor.

Al. ZAHARIÁ, professeur à l'Université de Bucarest.

Suisse :

MM. Dr E. BOSSHARD, professeur à l'École Polytechnique Fédérale, Zurich.

M.-P. SCHNORF-HAUSMANN, Uetikon A-See.

Tchécoslovaquie :

MM. Jaroslav MILBAUER, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.

Antonin PAVEC, président des Fabriques de Produits chimiques, à Kolin.

Rudolf VINDYŠ, adjoint de la fabrique, à Pečky.

Ladislav MRKVIČKA, directeur de la Fabrique des Engrais chimiques, à Prerov.

ÉLECTROCHIMIE

Canada :

M. Horace FREEMAN, F.C.I.C., Canada Carbide Company, Montreal, Que.

Danemark :

M. J. PETERSEN, professeur de Chimie à l'Université de Copenhague, Solvgade, 83, Copenhague.

Esthonie :

M. F. DREYER, docteur, professeur à l'École Polytechnique, Tallinn.

France :

MM. Daniel BERTHELOT, membre de l'Institut, 168, boulevard Saint-Germain, Paris.

BOYOUD, administrateur-délégué de la Compagnie des Produits Chimiques et Électrométallurgiques d'Alais, Froges et Camargue, 126, rue La Boétie, Paris.

GALL, administrateur-délégué de la Société d'Électrochimie et Électrométallurgie, 10, rue du Général-Foy, Paris.

MARIE, maître de conférences à l'Institut de Chimie appliquée, 9, rue de Bagneux, Paris.

HOLLARD, professeur à l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.

Japon :

MM. KIKUNAE IKEDA, professeur honoraire, Université Impériale de Tokyo.

YUKICHI OSAKA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.

Pologne :

MM. Eugène KWIATKOWSKI, directeur de l'Usine de l'Etat, à Chorzow.
Félix ZALESKI, ingénieur-chimiste de l'Usine de l'Etat, à Chorzow.

Roumanie :

M. P. STAEHELIN, professeur à l'École Polytechnique, Bucarest, 132, Calea Grivitei.
Mme Elise ZAMFIRESCU, chimiste à l'Institut Géologique, Bucarest, 2, Soseaua Kiselef.

Suisse :

MM. le Dr A. DETRAZ, Chippis.
M.-H. LANDOLT, Turgi.

Tchécoslovaquie :

MM. Jan SEBOR, professeur agrégé à l'École Polytechnique, Prague.
František JIRSA, préparateur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.

CHAUX, CIMENTS ET MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Argentine :

M. le Dr Atilio-A. BADO, chef du Laboratoire de Chimie des Ouvrages d'hygiène nationaux et professeur à l'Université de Buenos-Aires.

Canada :

M. A.-G. FLEMING, F.C.I.C., Canada Cement Company, Montreal, Que.

Danemark :

M. C. IACOBSEN, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal, Malmogade, 7, Copenhague.

Esthonie :

M. O. MADDISSON, docteur, professeur à l'École Polytechnique, directeur de l'Institut d'épreuves, Tallinn.

France :

MM. BAIRE, chef des Laboratoires à la Société des Ciments Français, Boulogne-sur-Mer.
DAMOUR, ingénieur-conseil à la Compagnie des Forges et Aciéries de la Marine et d'Homécourt.
FERET, directeur des Laboratoires des Ponts et Chaussées, à Boulogne-sur-Mer.
RENGADE, directeur des Laboratoires des Usines Pavin de Lafarge, Viviers (Ardèche).

Japon :

MM. MASUMI CHIKASHIGE, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
MASAO KATAYAMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
TORAKICHI NISHIKAWA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Lettonie :

M. E. ROSENSTEIN, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Georges KONARZEWSKI, ingénieur-chimiste, Ecole Polytechnique, à Varsovie.
Constantin TYMIENIECKI, docteur, ingénieur-chimiste, 4, rue Przeskok, Varsovie.

Roumanie :

MM. VALERIU ZAHARESCU, conseiller technique au Ministère de la Guerre, Bucarest, 18, rue Clucer A.
G. BOLOMEY, directeur de la Fabrique des ciments « Azuga ».
G. CAPSA, ingénieur à Chitila.
IONESCU-BUJOR, Université de Cernautzi.
C. PETRONI, directeur des domaines du Prince G. V. Bibescu, Comarnic.

Suisse :

M. E. MARTZ, 37, Kluserstrasse, Bâle.

Tchécoslovaquie :

MM. Josef BURIAN, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Karlovo nâmestí.
Otakar KALLAUNER, professeur à l'École Polytechnique, Brno.
Josef ŽITNÝ, directeur de la fabrique de ciment, Radotín.
František FISCHER, propriétaire de la briqueterie, Letky.
Josef PRELLER, préparateur à l'École Polytechnique, Prague-II, Karlovo námestí.

VERRERIE, CÉRAMIQUE ET ÉMAILLERIE

Argentine :

M. le Dr Abel SANCHEZ DIAZ.

Danemark :

M. C. IACOBSEN, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal, Malmogade, 7, Copenhague.

Esthonie :

M. E. JAKSON, professeur à l'École Polytechnique, Tallinn.

France :

MM. BABILLE, ingénieur-chimiste, 96, rue Lafayette, Paris.
BIGOT, 112 *ter*, avenue de Suffren, Paris.
DELLOYE, directeur général des Glaceries de la Compagnie de Saint-Gobain, 1 *bis*, place des Saussaies, Paris.
GRANGER, professeur à l'École de Céramique de Sèvres, 212, boul. Pereire, Paris.
LOEBNITZ, ancien président du Syndicat des Fabricants des Produits Céramiques, 34, rue d'Hauteville, Paris.

Japon :

MM. MASUMI CHIKASHIGE, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
MASAO KATAYAMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
TORAKICHI NISHIKAWA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Pologne :

MM. Louis KOSSAKOWSKI, docteur, 12, rue Nowogrodzka, Varsovie.
Joseph PIETRUSZYNSKI, directeur de l'Usine Kijewski et Scholtze, 36, Smolna, Varsovie.
Georges HOLNICKI-SZULC, directeur de l'Usine Cmielow, 26, allées de Jérusalem, Varsovie.

Roumanie :

MM. G. CAPSA, professeur à l'École Polytechnique, Bucarest, 132, Calea Grivitei.
le Dr IONESCU-BUJOR, Université de Cernáuti.
G. MONTEZI, directeur des Fabriques de verreries « Azuga ».

Suisse :

M. le Dr K. SIEGFRIED, Zofingue.

Tchécoslovaquie :

MM. J. HYNAIS, directeur de la fabrique, à Rakovník.
Václav HORÁK, ingénieur-chimiste, Král Vinohrady, Lužická, 30.

PETITE INDUSTRIE CHIMIQUE

Argentine :

M. le Dr Martiniano LEGUIZAMON PONDAL, sous-directeur des Offices Chimiques Nationaux, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Esthonie :

M. K. LOSKIT, chimiste, à Tartu.

France :

MM. DAMIENS, professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.
DUBRISAY, professeur à l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 37, rue Vaneau, Paris.
HACKSPILL, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg.
MIGNONAC, professeur à l'École de Chimie Industrielle de Mulhouse.
VALEUR, directeur technique des Établissements POULENC frères, 92, rue Vieille-du-Temple, Paris.

Japon :

MM. MASUMI CHIKASHIGE, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.
MASAO KATAYAMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
TORAKICHI NISHIKAWA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Kyushu, Fukuoka.

Lettonie :

M. J. KUPCIS, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Stanislas KIELBASINSKI, ingénieur-chimiste, 113, rue Leszno, ap. 25, Varsovie.
Etienne OTOLSKI, directeur des Établissements Louis Spiess et fils, 11, rue Piekna, Varsovie.
Marc Gatty KOSTYAL, ingénieur-chimiste, 11, Szlak, Cracovie.
Victor SOMMER, ingénieur-chimiste, 2, rue Krzywe Kolo, Varsovie.

Roumanie :

M. ST. STOICOVICI, chimiste à la Société « Petrolui-Bucuresti », Bucarest, 21, rue Regala.

Tchécoslovaquie :

MM. Bretislav ŠETLIK, directeur du Musée technologique, Prague-II, Marianskà, 25.
Josef FIALA, administrateur de la Fabrique Košek et Becker, Prague-Vysočany.
Karel PEŠEK, chimiste de la Fabrique Jos. Rivnač et fils, à Hloubètin.

TERRES RARES, ÉLÉMENTS RADIOACTIFS

Esthonie :

M. M. KAND, préparateur au Laboratoire de Chimie générale, à l'Ecole Polytechnique de Tallinn.

France :

MM. BÉMONT, maître de Conférences à l'École de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris.
Mme CURIE, professeur à la Faculté des Sciences et à l'Institut du Radium, 1, rue Pierre-Curie, Paris.
MM. DEBIERNE, professeur à l'Institut du Radium, 1, rue Pierre-Curie, Paris.
MUGUET, directeur de la Société des Traitements chimiques de Saint-Denis.
URBAIN, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris.

Japon :

MM. KIKUNAE IKEDA, professeur honoraire à l'Université Impériale de Tokyo.
YUKICHI OSAKA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Kyoto.

Lettonie :

M. A. PÉTRIKALN, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

M. Louis WERTENSTEIN, docteur, 8, rue Lwowska, Varsovie.

Roumanie :

Mlle Dr MARACINEANU, chimiste au laboratoire de Physique moléculaire, Université de Bucarest, B-dul Academiei, 7.

Tchécoslovaquie :

MM. Jan ŠTĚRBA-BÖEHM, docteur, professeur à l'Université Charles, Prague.
Odolen KOBLIC, ingénieur-chimiste, Jáchymov.

MATIÈRES COLORANTES

Argentine :

M. le Dr Horacio DAMIANOWICH, professeur titulaire de l'Université de Buenos-Ayres.

Esthonie :

M. J. MÜHLMANN, chef de la Section chimique du Ministère de la Guerre, Tallinn.

France :

MM. BATTEGAY, sous-directeur de l'École de Chimie de Mulhouse.
FROSSARD, directeur général des Établissements Kuhlmann, 11, rue de la Baume, Paris.
THESMARD, administrateur-délégué de la Compagnie des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, 105, rue Lafayette, Paris.
WAHL, professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris.

Japon :

MM. JINKICHI INOUYE, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
RIKO MAJIMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
TOYOKICHI TAKAMATSU, professeur honoraire, Université Impériale de Tokyo.
YOSHIO TANAKA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

M. J. Auschkap, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Charles Dziewonski, professeur à l'Université de Cracovie.
Miecislas Krolikowski, ingénieur-chimiste, 51, rue Pilsudski, Zgierz.
J.-S. Turski, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

Roumanie :

MM. le Dr Dan Radulescu, professeur de Chimie organique à l'Université de Cluj.

Suisse :

MM. le Dr G. Engi, Société pour l'Industrie Chimique, Bâle.
le Dr Boniger, Birmannsgasse, 8, Bâle.

Tchécoslovaquie :

MM. Jaroslav Schneider, ingénieur-chimiste, Prague-VII, Pruhon, 1070.
Karel Šmirous, docteur, ingénieur-chimiste, Prague-Smichov, Fibichova, 16.
Vladimir Krepelka, directeur de la fabrique de Produits chimiques de Kolin.

PRODUITS PHARMACEUTIQUES, PRODUITS PHOTOGRAPHIQUES

Argentine :

M. le Dr Luis Guglialmeli, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

M. le Dr Georges Baril, F.C.I.C., Université de Montréal, Montréal, Que.

Danemark :

M. H. Baggesgaard-Rasmussen, professeur de Chimie à l'Institut Pharmaceutique, Stockholmsgade, 25, Copenhague.

Esthonie :

M. R. Wallner, chef de la Section pharmaceutique de l'Administration générale de l'Hygiène, Tallinn.

France :

MM. Fourneau, chef de Service à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot, Paris.
François, sous-directeur du Laboratoire des Produits Médicamenteux et Hygiéniques, Faculté de Pharmacie.
Lormand, chimiste au Ministère de l'Agriculture, auditeur au Conseil Supérieur d'Hygiène de France, 47, rue de Babylone, Paris.
A. Lumière, industriel, 262, cours Gambetta, Lyon.
Tiffeneau, professeur à la Faculté de Médecine, 12, rue Rosa-Bonheur, Paris.

Japon :

MM. Yasuhiko Asahina, professeur à la Faculté de Médecine, Université Impériale de Tokyo.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Koichi Matsubara, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

MM. J. Maizit, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.
J. Kupcis, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Jean Gessner, pharmacien, 11, allées de Jérusalem, Varsovie.
Marian Holtorf, ingénieur-chimiste, 60, rue Chmielna, Varsovie.
Constantin Hrynakowski, professeur à l'Université de Požnan.
Bronislas Koskowski, professeur à l'Université de Varsovie.
Venceslas Stankiewicz, ingénieur-chimiste, 64, rue Piekna, Varsovie.

Roumanie :

MM. le Dr N. DELEANU, professeur à la Faculté de Pharmacie, 16, B-dul Carol, Bucarest.
le Dr Alex. ITEANU, chargé de cours à la Faculté de Pharmacie de Bucarest, 3, rue Vasile Lascar.
le Dr PAMFIL, professeur à la Faculté de Pharmacie de Cluj.
le Dr I. VINTILESCU, professeur à l'Université de Bucarest, Splaiul Domnita Bălaşa.
le Dr C. KOLLO, maître de conférences à la Faculté de Pharmacie de Bucarest, 16, B-dul Carol.

Suisse :

MM. BARELL, directeur de la Maison Hollmann-Laroche et Cº, Bâle.
Robert EDER, 144, Frendenbergstrasse, Zurich 7.

Tchécoslovaquie :

M. Viktorin VOJTCĚH, docteur, professeur à l'Université Charles, Prague-II, Podskalské nábreží, 382.

POUDRES ET EXPLOSIFS

Argentine :

M. le Dr Pedro-T. VIGNAU, directeur des Laboratoires de la Flotte, professeur titulaire à l'Université de La Plata.

Canada :

M. E.-A. LESUEUR, F.C.I.C., 71 1/2 Sparks St., Ottawa, Ont.

Danemark :

M. N.-L. HANSEN, ingénieur-chimiste, chimiste du Corps Technique de l'Armée Royale Danoise, Refshalevej, Copenhague.

Esthonie :

M. J. MÜHLMANN, chef de la Section chimique du Ministère de la Guerre, Tallinn.

France :

MM. BLAISE, professeur à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
MARQUEYROL, inspecteur général des Poudres du cadre de réserve, 11, rue de l'Arsenal, Paris.
MURAOUR, ingénieur en chef des Poudres, 3, rue Boissonnade, Paris.
VIEILLE, membre de l'Institut, 16, rue Pierre Charron, Paris.

Japon :

MM. Vice-Amiral SADAO HATANO, Arsenal de la Marine, Hiratsuka, Kanagawa-Ken.
Général-major Viscount TSUNASADA KUCHIKI, 553, Mure Yamasaki, Mitakamura, Kitatamagun, Tokyo.

Pologne :

MM. Joseph BOGUSKI, professeur, 5, rue Freta, Varsovie.
Eugène BERGER, ingénieur-chimiste, 10, rue Senatorska, Varsovie.
Stanislas MICKEWICZ, docteur, 23, rue Sniadeckich, Varsovie.

Roumanie :

MM. le Dr G. PANDELE, conseiller technique au Ministère de la Guerre, Bucarest, 19, rue Crepusculului.
le Dr C. RADULESCU, conseiller technique au Ministère de la Guerre.
le Dr I. RADULESCU, conseiller technique au Ministère de la Guerre.
le Dr V. ZAHARESCU, conseiller technique du Ministère de la Guerre, Bucarest, 18, rue Clucer A.

Suisse :

M. le Dr RUBIN, directeur de la Cheddite, à Köln.

Tchécoslovaquie :

MM. Cyrill KRAUZ, professeur à l'École Polytechnique, à Prague.
Karel ESOP, ingénieur général au Ministère de la Guerre, Prague-IV.
Čenek KRATOCHVÍL, ingénieur, Prague, Smichov neklanova, 33.
Jan ŠEDIVÝ, docteur, Prague-Vinohrady, Slovenska ulice, 17.
František PASTEJRÍK, ingénieur-chimiste, Prague-Žižkov, Kapslovna.

ESSENCES, PARFUMS NATURELS ET SYNTHÉTIQUES

Argentine :

M. le Dr Luis Guglialmeli, professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

France :

MM. Charabot, industriel à Grasse.
Darzens, professeur à l'École Polytechnique, 22, avenue Ledru-Rollin, Paris.
Delange, ingénieur-chimiste, 27, rue de Sartory, Versailles.
Dupont, industriel à Argenteuil.
De Laire, industriel, 129, quai d'Issy, Issy.

Japon :

MM. Yasuhiko Asahina, professeur à la Faculté de Médecine, Université Impériale de Tokyo.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Koichi Matsubara, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie ;

M. J. Maizik, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Suisse :

MM. Th. Muhlethaler, Nyon (Vaud).
Chuit, à Genève.

Tchécoslovaquie :

M. Jindrich Nebovidský, ingénieur-chimiste, préparateur à l'École Supérieure d'Agriculture, Prague-II, Tešnovia.

RÉSINES, COULEURS, LAQUES, VERNIS, CIRES ET PRODUITS D'ENTRETIEN

Argentine :

M. le Dr Enrique A. Letiche, chef de Laboratoire à l'Office Chimique National de Buenos-Ayres.

France :

MM. Blomme, directeur technique des Établissements Lefranc, 15, rue de la Ville l'Evêque, Paris.
Dupont, directeur de l'Institut du Pin, à Bordeaux.
Gascard, ingénieur-chimiste, 76, boulevard Beauvoisine, Rouen.
Kimpflin, ingénieur-chimiste, 50 *bis*, rue Violet, Paris.

Japon :

MM. Yasuhiko Asahina, professeur à la Faculté de Médecine, Université Impériale de Tokyo.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Koichi Matsubara, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne ;

M. Joseph Berlinerblau, docteur, 8, rue Szpitalna, Varsovie.

Roumanie :

MM. le Dr Costeanu, professeur à l'Université de Cernàuti.
le Dr Oscar Czerny, Institut de Chimie de l'Université de Cernàuti.

Suisse :

M. le Dr Hoegger, Altstetten.

Tchécoslovaquie :

MM. Robert Urban, ingénieur-chimiste, directeur du Musée Technologique, Prague-II, Marianska ulice, 25.
Otakar Vaníček, ingénieur-chimiste, Prague-Smichov, Tylova, 6.

CAOUTCHOUC ET SUCCÉDANÉS

Argentine :

M. le Dr Enrique A. LETICHE, chef de Laboratoire à l'Office Chimique National de Buenos-Ayres.

Canada :

MM. le prof. M.-C. BOSWELL, F.C.I.C., University of Toronto, Toronto, Ont.
Wm.-B. WIEGAND, F.C.I.C., Ames, Holden Limited, Montreal, Que.

France :

MM. BONGRAND, directeur des Établissements LÉVY frères, 1 et 3, rue Michel Carré, Argenteuil.
FRIC, 16, rue d'Aubière, à Clermont-Ferrand.
GAUDCHON, chimiste aux Établissements MICHELIN, Clermont-Ferrand.
SCHMUTZ, chimiste au Laboratoire Municipal, Préfecture de Police, Paris.

Japon :

MM. YASUHIKO ASAHINA, professeur à la Faculté de Médecine, Université Impériale de Tokyo.
RIKO MAJIMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
KOICHI MATSUBARA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
YOSHIO TANAKA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

M. Stanislas KIELBASINSKI, docteur, 113, rue Leszno, Varsovie.

Roumanie :

M. le Dr Cristea OTIN, professeur à l'Université de Iassy et directeur des Usines chimiques roumaines, Bucarest, 63, Soseaua Pandurilor.

Suisse :

M. le prof. Dr H. STAUDINGER, Hadlaubstrasse, 81, Zurich.

MATIÈRES GRASSES, SAVONS, BOUGIES, GLYCÉRINES

Argentine :

M. le Dr Abel SANCHEZ DIAZ.

Canada :

M. H.-D. TEFFT, F.C.I.C., 75, Chelsea Ave., Toronto, Ont.

Danemark :

M. M.-C. HOLST, ingénieur-chimiste, directeur de Aarhus Oliefabrik, Aarhus.

Esthonie :

M. W. INSELER, chef de Section à l'Institut d'État d'épreuves, École Polytechnique, Tallinn.

France :

MM. ANDRÉ, pharmacien en chef de l'Hospice de la Salpêtrière, 47, boul. de l'Hôpital, Paris.
BONTOUX, ingénieur-chimiste, chemin de la Gaye, Sainte-Marguerite, Marseille.
PADOVA, chef du Service de Documentation de l'Institut des Matières grasses, 106, cours Lieutard, Marseille.
RIVALS, directeur de l'Institut Technique Supérieur, doyen de la Faculté des Sciences de Marseille.
G. WOLFF, ingénieur-chimiste, 157, faubourg Saint-Denis, Paris.

Japon :

MM. YASUHIKO ASAHINA, professeur à la Faculté de Médecine, Université Impériale de Tokyo.
RIKO MAJIMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
KOICHI MATSUBARA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tokyo.
YOSHIO TANAKA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

MM. Joseph LANDAU, industriel, 12, rue Zgoda, Varsovie.
Jean PODRASZKO, ingénieur-chimiste, 25, rue Emilie Plater, Varsovie.

Roumanie :

M. le Dr Th. ZAMFIRESCU, directeur des Fabriques des savons « C. T. Zamfirescu », Bucarest, 141, Calea Dudesti.

Tchécoslovaquie :

MM. Ladislav ŠTEKL, professeur à la Haute Ecole de l'Industrie, Ml. Boleslav.
Jakub ADÁMEK, ingénieur-chimiste de la Fabrique Saponia, Prague-Nusle.
Jaromír HERITES, ingénieur-chimiste, Prague-II, Komenského námestí, 1.

CELLULOSE ET PAPIER

Argentine :

M. le Dr Martiniano LEGUIZAMON-PONDAL, sous-directeur des Offices Chimiques Nationaux et professeur titulaire de l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

MM. le Dr John-S. BATES, F.C.I.C., Bathurst Company, Bathurst, N.B.
Sigmund WANG, F.C.I.C., Riordon Pulp and Paper Company, Hawkesbury, Ont.

France :

MM. CAILLE, directeur de l'École de Chimie de Rouen.
Michel JAFFARD, 33, quai de l'Écluse, à Margny-lès-Compiègne.
TASSILLY, professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.
THIRIET, ingénieur aux Papeteries NAVARRE, à Voiron.
VIDAL, professeur à l'École de Papeterie de Grenoble, 44, avenue de la Gare, Grenoble.

Japon :

MM. JINKICHI INOUYE, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
RIKO MAJIMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
TOYOKICHI TAKAMATSU, professeur honoraire, Université Impériale de Tokyo.
YOSHIO TANAKA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Roumanie :

M. l'ing. G. VASILESCU, directeur de la Fabrique de papier « Letea », Letea, Judetul Vacau.

Suisse :

M. SIEBER, Attisholz (près Soleure).

Tchécoslovaquie :

MM. Josef ŠATOPLET, ingénieur, Rosice.
B. ŠETLIK, directeur du Musée Technologique, Prague-II.

MATIÈRES PLASTIQUES, TEXTILES ARTIFICIELS

Canada :

M. Horace-G. BATTYE, F.C.I.C., Toronto Carpet Mfg. Co., Toronto, Ont.

France :

MM. AUZENAT, ingénieur au Comptoir des Textiles Artificiels, 16, rue du Louvre, Paris.
CLÉMENT, ingénieur-chimiste, 43, rue Beaurepaire, à Pantin.
DUFRAISSE, sous-directeur du Laboratoire de Chimie Organique au Collège de France, Paris.
SCHUELLER, ingénieur-chimiste, 67, boulevard Haussmann, Paris.
TRILLAT, chef de service à l'Institut Pasteur, 22, rue Dutot, Paris.

Japon :

MM. JINKICHI INOUYE, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
RIKO MAJIMA, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
TOYOKICHI TAKAMATSU, professeur honoraire, Université Impériale de Tokyo.
YOSHIO TANAKA, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

M. Félix WIŠLICKI, 24 a, rue Zorawia, Varsovie.

Roumanie :

M. le Dr St. CERKEZ, président de l'Union des Industriels roumains, Bucarest, 36, rue Antim.

Suisse :

M. DUNANT, Emmenbrucke.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS

France :

MM. Binder, industriel, 167, avenue Victor-Hugo, Paris.
Blondel, industriel, 171, rue du Renard, Rouen.
Lagache, président de l'Association des Chimistes de l'Industrie Textile, Roubaix.
Montavon, secrétaire général de l'Association des Chimistes de l'Industrie Textile, Bourse du Commerce No 247, Paris.
Sisley, industriel, 58, cours Morand, Lyon.

Japon :

Jinkichi Inouye, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire, Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

M. J. Auschkap, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Norvège :

M. O. Halse, Union, Skien.

Pologne :

MM. Ladislas Kielbasinski, directeur de l'Usine Widzewska, Lodz.
Venceslas Kaczkowski, ingénieur-chimiste, École Polytechnique à Varsovie.
Edmond Trepka, député, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

Suisse :

M. le Dr H. Schappy, Mitlôdi.

Tchécoslovaquie :

MM. Josef Schneider, ingénieur, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.
Jaromír Franèk, ingénieur, professeur à l'École Professionnelle d'Etat, Prague-II, Trojanova, 13.
K. Kriso, ingénieur, directeur à Upice (Bohême).
Vlastimil Ježek, ingénieur-chimiste, Josefodol n-Jizerou.
Miroslav Jogl, ingénieur-chimiste de la Fabrique M. Neumann, à Krâlové Dvur.

EXTRAITS TINCTORIAUX ET TANNANTS

Argentine :

M. le Dr Tomás-J. Rumi, professeur titulaire à l'Université et chef de Laboratoire à l'Office Chimique National, Buenos-Ayres.

France :

MM. Delabruère, directeur des Établissements Veuve Paul Gondolo, Nantes.
Hugonin, ingénieur à la Société Progil, 10, quai Serin, Lyon.
Jalade, pharmacien principal, 92, rue Vieille-du-Temple, Paris.
Schell, ingénieur-chimiste, 7, rue du Corridor, Le Havre.
Ziegler, ingénieur-chimiste, 3, rue Dulong, Paris.

Japon :

MM. Jinkichi Inouye, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire, Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

M. J. Auschkap, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

M. Ladislas Hildt, docteur, ingénieur-chimiste, 24, rue Leszno, Varsovie.

Roumanie :

M. le Dr And. Manea, chargé de cours à l'Ecole Polytechnique, Bucarest, 132, Calea Grivitei.

Suisse :

M. le Dr H. Geigy, Bâle.

Tchécoslovaquie :

MM. Jan Jedlička, professeur à l'École Polytechnique, Prague-II, Trojanova, 13.
Bohdan Köhler, ingénieur-chimiste, à Brno, Falkensteinova, 7.

INDUSTRIE DE LA TANNERIE ET ANNEXES

Argentine :

M. le Dr Tomás-J. Rumi, professeur titulaire à l'Université et chef de Laboratoire à l'Office Chimique National, Buenos-Ayres.

Danemark :

M. J.-S. Aabye, ingénieur-chimiste, chef de Laboratoire, G. A. Hagemannsgade, 2, Copenhague.

Esthonie :

M. R. Margas, ingénieur-chimiste, directeur de la Tannerie de Tallinn.

France :

MM. Abt, docteur, 4, rue César Frank, Paris.
Chambard, directeur du Laboratoire des Recherches du Syndicat de la Tannerie, 67, rue Pasteur, Lyon.
Loos, Établissements Enault, Châteaurenault (I.-et-L.).
Meunier, professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.
H. Vourloud, Tanneries Lyonnaises, Oullins.

Japon :

MM. Jinkichi Inouye, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Riko Majima, professeur à la Faculté des Sciences, Université Impériale de Tohoku, Sendaï.
Toyokichi Takamatsu, professeur honoraire, Université Impériale de Tokyo.
Yoshio Tanaka, professeur à la Faculté Technique, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

MM. Ladislas Hildt, docteur, ingénieur-chimiste, 24, rue Leszno, Varsovie.
Maximilien Keh, ingénieur-chimiste, Ludwinow, Tannerie, Cracovie.

Roumanie :

MM. le Dr Cristea Otin, professeur à l'Université de Iassy et directeur des Usines chimiques roumaines, Bucarest, 63, Soseaua Pandurilor.
le Dr I. Alexa, chef de travaux à l'Université de Iassy.

Tchécoslovaquie :

MM. Václav Kubelka, professeur à l'Ecole Polytechnique de Brno.
Ferdinand Kopecký, ingénieur-chimiste, à Brno, Kotlárská, 3.
Josef Nejedlý, ingénieur-chimiste, à Kukleny v Hradce Králové.

INDUSTRIES DE LA FERMENTATION, ŒNOLOGIE, CIDRERIE, BRASSERIE, DISTILLERIE

Argentine :

M. le Dr Tomás-J. Rumi, professeur titulaire à l'Université et chef de Laboratoire à l'Office chimique National, Buenos-Ayres.

Canada :

MM. O.-G. Lye, F.C.I.C., Canadian Diamalt Co, Ltd., Guelph, Ont.
E.-T. Sterne, F.C.I.C., Brantford, Ont.

Danemark :

M. S. Orla Jensen, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal, Solvgade, 83, Copenhague.

France :

MM. Boidin, industriel, Seclin (Nord).
Boullanger, sous-directeur de l'Institut Pasteur, Lille.
Fernbach, chef de Service à l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot, Paris.
Kayser, professeur à l'Institut agronomique, 9 *bis*, rue d'Assas, Paris.
Warcollier, directeur de la Station Agronomique et Pomologique de Caen.

Japon :

MM. Kotaro Nishizaki, directeur du Laboratoire d'Hygiène de l'État, Tokyo (Kanda Izumicho).
Umetaro Suzuki, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

M. E. Zarine, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Thadée Chrzaszcz, professeur à l'Université de Požnan.
Etienne Dabrowski, professeur à l'Université de Požnan.
Adolphe Joszt, professeur à l'Institut Agronomique, Dublany près Lwow.
Venceslas Iwanowski, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.
Victor Syniewski, docteur, professeur à l'École Polytechnique de Léopol.

Roumanie :

MM. le Dr Al. Zaharia, professeur de Chimie agricole à l'Université de Bucarest, Splaiul Magheru, 2.
le Dr Iul. Voicu, chef de travaux à l'Institut de Chimie de Bucarest, Splaiul Magheru, 2.
I. Vintilescu, professeur à l'Université de Bucarest, Splaiul Domnita Balaša, 1.

Suisse :

MM. le Dr W. Baragiola, 32, Voltastrasse, Zurich.
le Dr L. Fries, Direktor der schweiz. wissenschaftl. Station f. Brauerei, Zurich.

Tchécoslovaquie :

MM. Jan Šatava, professeur à l'Ecole Polytechnique, à Prague-II, Trojanova, 13.
Vladimír Čihák, directeur, Prague-II, Poríč, 21.
František Hrach, ingénieur, Protivín.
Jaroslav Mareš, ingénieur, directeur, Kralupy n-VIt.
František Ducháček, professeur à l'Ecole Polytechnique, à Brno.

SUCRERIE

Argentine :

M. le Dr Martiniano Leguizamon-Pondal, sous-directeur des Offices Chimiques Nationaux et professeur titulaire à l'Université de Buenos-Ayres.

Canada :

M. C.-F. Bardorff, F.C.I.C., St. Lawrence Sugar Refinery, Montreal, Que.

Danemark :

M. C. Mourier, ingénieur-chimiste, directeur, Geflonsplads, 5, Copenhague.

France :

MM. Bué, vice-président de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie, 145, rue de Flandre, Paris.
Naudet, ancien président de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie, 156, boulevard Magenta, Paris.
Orth, chimiste aux Raffineries Say.
Robert, secrétaire général de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie, 116, rue du Bac, Paris.
Saillard, directeur du Laboratoire de Recherches du Syndicat des Fabricants de Sucre, 34, rue du Louvre, Paris.

Japon :

MM. Kotaro Nishizaki, directeur du Laboratoire d'Hygiène de l'État, Tokyo (Kanda Izumicho).
Umetaro Suzuki, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

MM. Léon Nowakowski, 11, rue Wierzbowa, Varsovie.
Adolphe Siwicki, ingénieur-chimiste, 43, rue Nowowiejska, Varsovie.
Thadée Sliwinski, ingénieur-chimiste, 8, rue Miedziana, Varsovie.

Roumanie :

MM. le Dr Alex. Zaharia, professeur de Chimie agricole à l'Université de Bucarest, Splaiul Magheru, 2.
l'ing. Aslan, directeur technique de la fabrique de sucre, Chitila.

Suisse :

M. Blattmann, Wadenswil, in Firma Blattman und C°, Chem. Fabrik, Stärke u. Dextrinfabrikation.

Tchécoslovaquie :

MM. Karel Andrlík, ingénieur, professeur à l'École Polytechnique, à Prague-II, Trojanova, 13.
František Herles, ingénieur-chimiste, Prague-I, Prikopy, 27.
Vladimír Stanèk, directeur, Prague-Strešovice, Vorechovka, 112.
Hanuš Karlík, propriétaire de la fabrique de sucre, Prague-III, Chotkova, 607.
Robert Mandelík, fabricant de sucre à Radbor u Kolina.

FÉCULERIE, AMIDONNERIE, GLUCOSERIE

Argentine :

M. le Dr Abel Sanchez Diaz.

France :

MM. Ammann, professeur à l'Institut National d'Agronomie Coloniale, 5, rue de l'Abbé-de-l'Epée, Paris.
Arpin, 7, quai d'Anjou, Paris.
Hérissey, professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, Paris.
Fleurent, professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris.
Nottin, chef de travaux à l'Institut National Agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris.

Japon :

MM. Kotaro Nishizaki, directeur du Laboratoire d'Hygiène de l'État, Tokyo (Kanda Izumicho).
Umetaro Suzuki, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokyo.

Pologne :

M. Victor Syniewski, professeur à l'École Polytechnique, Lwow.

Roumanie :

MM. le Dr Al. Zaharia, professeur de Chimie agricole à l'Université de Bucarest, 2, Splaiul Magheru.
le Dr Valeriu Zaharescu, conseiller technique au Ministère de la Guerre, Bucarest, rue Clucer A, 18.

Tchécoslovaquie :

MM. Vaclav Vilikovský, docteur, ingénieur à l'École Polytechnique, Prague, Havlíčkovy sady.
Josef Smeykal, industriel à Zdàr (Morava).

LAITERIE

Argentine :

M. le Dr Arturo Ceriotti, directeur de l'Office Municipal de Buenos-Ayres.

Canada :

M. le professeur L.-C. Harlow, F.C.I.C., Agricultural College, Truro, N.S.

Danemark :

M. S. Orla Jensen, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal, Solvgade, 83, Copenhague.

Esthonie :

MM. A. Aljak, directeur du Laboratoire municipal de la Ville de Tallinn.
A. Rammul, professeur d'hygiène à l'Université de Tartu.

France :

MM. Cazeneuve, membre de l'Académie de Médecine, 17, rue Duroc, Paris.
Guittoneau, Institut des Recherches Agronomiques, 131, rue du Cherche-Midi, Paris.
Meillère, 15, rue du Cherche-Midi, Paris.
Monvoisin, chef de Travaux à l'École Vétérinaire d'Alfort.
Porcher, professeur à l'École Vétérinaire de Lyon.

Japon :

MM. Kotaro Nishizaki, directeur du Laboratoire d'Hygiène de l'État, Tokyo (Kanda Izumicho).
Umetaro Suzuki, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

M. E. Zarine, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Roumanie :

M. le Dr R. VLADESCU, professeur à la Faculté de Médecine vétérinaire, Bucarest, Splaiul Magheru.

Suisse :

MM. le prof. Dr BURRI, Vorstand der schweiz. milchwirtschaftl. -und bakteriologischen Anstalt, Liebefeld-Berne.
le Dr THOMI, Vevey, Nestlé.

Tchécoslovaquie :

M. Otakar LAXA, docteur, professeur à l'École d'Agriculture, Prague-Vinohrady, Havlíčkovy sady.

MATIÈRES ALIMENTAIRES

Argentine :

M. le Dr Arturo CERIOTTI, directeur de l'Office Chimique Municipal de Buenos-Ayres.

Canada :

M. H.-M. LANCASTER, F.C.I.C., 317, Queen Street, Ottawa, Ont.

Danemark :

M. S. ORLA JENSEN, professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal, Solvgade, 83, Copenhague.

Esthonie :

MM. A. ALJAK, directeur du Laboratoire municipal de la Ville de Tallinn.
A. RAMMUL, professeur d'hygiène à l'Université de Tartu.

France :

MM. BORDAS, chef des Services Scientifiques au Ministère des Finances, 58, rue Notre-Dame des Champs, Paris.
FILAUDEAU, directeur du Laboratoire Central de l'Agriculture, secrétaire général de la Société des Experts-Chimistes, 74, rue de Sèvres, Paris.
JAVILLIER, professeur de Chimie Biologique, 19, rue Ernest-Renan, Paris.
NICOLARDOT, directeur du Laboratoire international d'Analyse des Matières alimentaires, 95, rue de Vaugirard, Paris.
ROTHEA, pharmacien principal, Laboratoire de l'Intendance, aux Invalides, Paris.

Japon :

MM. KOTARO NISHIZAKI, directeur du Laboratoire d'Hygiène de l'État, Tokyo (Kanda Izumicho).
UMETARO SUZUKI, professeur à la Faculté d'Agriculture, Université Impériale de Tokyo.

Lettonie :

M. E. ZARINE, professeur à l'Université, 4, boulevard de Kronvald, Riga.

Pologne :

MM. Léonard BIER, directeur du Laboratoire Municipal de Cracovie, 1, rue Sigismond-Auguste.
Sigismond LEYKO, ingénieur-chimiste, 3, rue Ossolinskich, Bydgoszcz.
Ladislas MATEJKO, directeur du Laboratoire Municipal de Varsovie, 24, rue Chocimska.

Roumanie :

MM. le Dr Gh. STEFANESCU, directeur du Laboratoire municipal, Bucarest, 2, Splaiul Magheru.
le Dr V. CRASSU, directeur du Laboratoire municipal, Bucarest, 2, Splaiul Magheru.
le Dr I. VINTILESCU, professeur à l'Université de Bucarest, 1, Splaiul Domnita Bàlaša.
le Dr Al. ZAHARIA, professeur à l'Université de Bucarest, 2, Splaiul Magheru.
N. N. ZLOTESCU, directeur du Laboratoire de la Direction du Service Sanitaire, Bucarest, 2, Splaiul Magheru.

Suisse :

MM. le Dr J. WERDER, chimiste cantonal, Aarau.
EVEQUOZ, chimiste cantonal, Fribourg.

Tchécoslovaquie :

MM. Milan ČAPEK, directeur de la Fabrique Orion, Prague-Vinohrady, Plzenka, 986.
František BIEN, directeur de la Fabrique de Chocolat et de Sucrerie, à Velim.
Jaromir BULÍR, professeur agrégé à l'École Polytechnique, Prague-II, Bojište, 3.
Vladimír ŽEMLIČKA, directeur de la Fabrique Sana, à Hloubetín.
Jan LUKAS, professeur agrégé à l'École Polytechnique, à Prague-II, Trojanava, 13.

SIXIÈME CONFÉRENCE INTERNATIONALE DE LA CHIMIE

COMPTE RENDU ANALYTIQUE

La Sixième Conférence Internationale de la Chimie s'est tenue à Bucarest du 22 au 25 Juin, sous la présidence de Sir William POPE, F. R. S., professeur à l'Université de Cambridge, président de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*.

Au lendemain d'une réception intime des délégués par M. le président du Comité local d'Organisation et Mme MINOVICI, eut lieu, à l'Athénée Roumain, la séance solennelle d'ouverture de la Conférence, sous la présidence de son Altesse Royale le Prince héritier.

S. A. R. le Prince héritier souhaita, en termes particulièrement chaleureux, la bienvenue aux chimistes et techniciens étrangers et tint à souligner combien le choix de la Roumanie, comme siège de la Sixième Conférence, honorait son pays et présentait pour lui une importance capitale. M. le Dr ANGELESCU, ministre de l'Instruction publique, salua, au nom du Gouvernement, les membres de la Conférence et fit ressortir tout l'intérêt de la science chimique pour la Roumanie dont la fécondité du sol et les richesses du sous-sol offrent un très vaste champ d'activité aux recherches scientifiques. MM. le Dr I. COSTINESCU, maire de Bucarest, et Ermil PANGRATI, ancien ministre, recteur de l'Université, adressèrent également des paroles de bienvenue aux délégués étrangers.

M. le professeur S. MINOVICI, président du Comité local d'Organisation, rappela l'historique de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée* et la part prise par la Roumanie à ses travaux. Il remercia S. A. R. le Prince héritier et le Gouvernement pour le sérieux appui donné à la Conférence. Sir William POPE, président de l'*Union*, rendit hommage à la Science roumaine et en particulier aux travaux des chimistes ISTRATI et PONI, dont les recherches sont appréciées dans le monde entier. Il exprima tous ses remerciements au Comité local d'Organisation d'avoir donné aux délégués étrangers l'occasion de visiter la Roumanie et de jouir de la traditionnelle hospitalité du peuple roumain.

La Sixième Conférence de la Chimie comportait, comme les Conférences précédentes, les réunions du Conseil, de l'Assemblée générale et des diverses Commissions de l'*Union Internationale*. Avant de commencer leurs travaux, les délégués eurent à cœur de rendre visite à la tombe du soldat inconnu.

Le Conseil de l'*Union* se réunit dans l'après-midi du 22 Juin pour statuer sur une nouvelle demande d'adhésion et préparer l'Assemblée générale.

La Lettonie, dont la Société chimique avait fait parvenir l'adhésion, fut admise à l'unanimité. Cette admission porte à vingt-huit le nombre des pays adhérents à l'*Union Internationale*.

L'Assemblée générale qui suivit approuva le rapport du président, Sir William POPE, sur la gestion du Conseil, ainsi que le rapport du commissaire financier, M. Jean VOISIN, sur les comptes de l'exercice clos et le projet de budget de l'année en cours. Elle procéda ensuite à la répartition du travail entre les Commissions de la Conférence.

Dix-huit pays étaient représentés :

Argentine, Australie, Belgique, Chili, Danemark, Espagne, Esthonie, États-Unis, France, Grande-Bretagne, Grèce, Italie, Japon, Pays-Bas, Pologne, Roumanie, Royaume des Serbes, Croates et Slovènes, Tchécoslovaquie.

Les Commissions de la Conférence se réunirent le 23 et le 24 Juin. Leurs présidents ou rapporteurs firent au Conseil de l'*Union*, dans sa dernière séance, un exposé de leurs travaux et soumirent à son approbation les résolutions formulées :

I. La Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie biologique présenta les conclusions suivantes, adoptées à l'unanimité :

1° Le nom de *glucoside* est proposé pour désigner les glucides donnant par hydrolyse complète un ou plusieurs glucoses accompagnés ou non d'autres substances ;

2° Le groupe des *glucosides* est divisé en *hologlucosides* et *hétéroglucosides* ;

3° Les *hologlucosides* désignent les *glucosides* donnant par hydrolyse uniquement des glucoses. — Ce nouveau terme est synonyme du terme actuel *saccharide* ;

4° Les *hétéroglucosides* désignent les *glucosides* donnant par hydrolyse un ou plusieurs glucoses accompagnés d'autres substances non glucidiques ;

5° Les *hologlucosides* sont divisés en di, tri, tétra, polyglucosides, suivant le nombre des glucoses qu'ils fournissent à l'hydrolyse ;

6° L'étude de la classification des protides est reportée à la Septième Conférence où l'on prendra comme base de la discussion la classification anglo-américaine, qui a été déjà étudiée très soigneusement.

II. Le Comité restreint chargé de la préparation de la Conférence Internationale pour la Documentation fit connaître l'état d'avancement de ses travaux. Le programme de la Conférence a été envoyé par le Secrétariat général de l'*Union* à tous les organismes officiels adhérents.

III. La Commission des Produits purs pour recherches, après avoir pris connaissance du rapport général de son président, estima que l'esprit dans lequel a été établie la première partie du codex des produits purs pour recherches (réactifs analytiques) correspond bien aux *desiderata* formulés par elle à Copenhague. Néanmoins, eu égard au peu de temps dont les délégués ont pu disposer pour étudier les rapports présentés et ses annexes, elle décida que dans le courant de l'année 1926 la première partie du codex des réactifs fera l'objet d'une étude critique de détail par les intéressés qui transmettront leurs observations au président de la Commission, ce qui permettra d'accepter définitivement, à la prochaine Conférence, cette première partie.

Le président de la Commission fut chargé de faire préparer par les soins des différents délégués une deuxième partie du codex, établie avec la même méthode de travail que celle qui a présidé à l'établissement de la première.

La Commission émit, à l'unanimité, le vœu qu'une fois le codex fixé pour les principaux réactifs, la Commission soit chargée également de la revision des méthodes d'analyse appliquées aux produits minéraux industriels faisant l'objet des transactions les plus importantes.

Après avoir examiné la proposition de M. Šetlik, tendant à faire étudier et fixer les normes des produits chimiques industriels, la Commission pria l'auteur de bien vouloir en saisir ses différents membres, dans un rapport détaillé, afin qu'une décision suffisamment étudiée puisse intervenir à la prochaine Conférence.

IV. La Commission des Tables annuelles Internationales de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie déposa plusieurs propositions :

a) L'*Union* prend acte des nouveaux progrès réalisés par le fonds international pour la publication des Tables de Constantes. Elle considère en particulier comme très important le caractère officiel des adhésions des Gouvernements chilien, japonais et suisse et l'inscription dans les budgets de ces pays des cotisations correspondantes.

b) L'*Union* estime qu'il serait extrêmement désirable de donner au Comité des Tables annuelles le maximum de sécurité. — La solution idéale serait que les adhésions de tous les pays fussent données sous une forme officielle. L'*Union* rappelle, à cette occasion, que l'existence du Comité a été reconnue officiellement en 1909. La création du Comité par le Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, réuni à Londres à cette époque, a été, en effet, notifiée par le Gouvernement anglais à tous les pays représentés au Congrès.

c) L'*Union* demande, par suite, au Conseil International de Recherches, de provoquer la réunion d'une Conférence Internationale dans laquelle un statut définitif du Comité des Tables annuelles serait établi et dans laquelle les adhésions au fonds international seraient officiellement enregistrées.

En ce qui concerne cette dernière proposition de la Commission Internationale des Tables de Constantes, le secrétaire général fit remarquer que la Conférence Internationale pour la documentation doit être convoquée bientôt et qu'il serait opportun, pour arriver à une coordination des efforts, d'attendre ses résultats avant de réunir une autre Conférence.

V. La Commission des Combustibles Solides émit ces divers vœux :

1° La Commission, heureuse de constater l'importance du travail de documentation très intéressant effectué par son rapporteur, M. Huybrechts, souhaite que dans le courant de l'année qui va suivre, des compléments éventuels de cette documentation soient présentés au rapporteur qui les adjoindra à un rapport d'ensemble devant être préparé pour la prochaine Conférence.

2° La Commission, désirant poursuivre l'exécution du programme élaboré à Copenhague, considérant que l'étude commencée par le rapporteur relativement au dosage de l'humidité dans les charbons représente bien dans son esprit ce qu'elle désire, souhaite qu'un travail analogue soit entrepris dans les différents pays et que les résultats fassent l'objet d'un rapport qui sera présenté à la prochaine conférence.

3° Il est hautement désirable que les membres délégués à la Commission le soient d'une manière permanente pour pouvoir être prévenus suffisamment à l'avance de l'état des questions qui doivent être traitées aux conférences ultérieures et pour pouvoir apporter à leur discussion toute la documentation nécessaire.

VI. La Commission des Combustibles Liquides examina le vœu présenté l'année dernière à Copenhague au sujet de la classification des Combustibles Liquides en différents groupes caractérisés par deux propriétés au moins. Elle se rallia, à l'unanimité, au projet de classification présenté par M. Gané et demanda aux délégués des différents pays de présenter pour 1926 leurs observations de détail sur les limites proposées par M. Gané pour chaque catégorie.

En ce qui concerne la classification des combustibles liquides d'après leur utilisation, la Commission reconnut le grand intérêt que présenterait une classification ainsi établie ; mais en raison des difficultés pratiques de réalisation, elle estima qu'il serait désirable, avant de se prononcer définitivement, d'examiner un projet concret.

La Commission demanda à M. Gané de bien vouloir se charger, pour la réunion prochaine, du rapport général, tant sur la question de la nomenclature que sur la question des méthodes d'analyse.

VII. La Commission des Produits Céramiques décida de faire imprimer et distribuer le rapport de M. Granger sur l'analyse chimique et rationnelle des matières argileuses, qui exprime de la manière la plus complète l'opinion scientifique de la Commission. En ce qui concerne la technique à suivre, la Commission fera également imprimer le rapport présenté par M. C. Capsa. M. Barta présentera une description détaillée de la méthode dont il a communiqué le principe.

MM. Barta et Granger remirent chacun un rapport sur la situation de l'industrie céra-

mique en Tchécoslovaquie et en France, répondant ainsi au vœu exprimé l'an dernier à la Conférence de Copenhague.

La Société Céramique Tchécoslovaque a fait parvenir à la Commission deux autres rapports : l'un ayant trait à l'emploi du kaolin de Sedlice comme matière première kaolinique étalon ; l'autre concernant l'établissement d'une carte des matières premières d'ordre céramique en Tchécoslovaquie. La Commission fut d'avis de les faire publier.

La Commission mit à l'ordre du jour de la prochaine Conférence l'adoption d'une méthode standard pour l'analyse chimique des matières premières et spécialement des argiles.

Elle accepta la proposition de l'examen d'une méthode de nomenclature des produits céramiques proposée par la *Société Céramique Tchécoslovaque.*

VIII. La Commission de Bromatologie termina ses travaux en concluant que l'étude des antiseptiques autres que l'acide borique qui ont été acceptés en principe, à savoir : acide benzoïque et ses sels, anhydride sulfureux et ses sels dérivés, soit continuée au point de vue des doses limites, de leur action sur les aliments et sur les vitamines, en vue de soumettre à la prochaine conférence une étude complète pour décision.

La Commission, sur la demande de M. Orla Jensen, accepta, en principe, d'examiner aussi la question de l'utilisation des nitrates et émit le vœu que des recherches du même ordre soient faites pour ces produits et soumises à l'examen de la Commission.

IX. La Commission de la Propriété scientifique et industrielle constata qu'aucune opposition de principe n'existait entre les rapports déposés par MM. Donker-Duyvis, Hauser et Vondráček. Dans l'intérêt de son travail futur, elle émit le vœu que, pour la prochaine conférence, chaque délégué effectue une enquête et rédige un rapport, aussi complet que possible, sur l'ensemble des efforts des organismes, ainsi que sur les publications concernant la protection de la propriété scientifique et industrielle.

X. La Commission d'Hygiène industrielle, après discussion des rapports présentés, décida, comme elle l'a fait depuis trois ans, de communiquer ses travaux à la Société des Nations (Bureau du Travail).

La Commission insista auprès du Chef de la délégation de chaque Nation pour qu'un rapporteur soit désigné assez tôt et que les rapports soient envoyés avant le 1er Mai de chaque année. Lorsqu'une nation ne pourra fournir de rapport, elle devra aviser le Secrétariat Général de l'*Union* avant cette date.

La Commission mit à l'ordre du jour de sa prochaine session l'épuration chimique et biologique des eaux résiduaires industrielles, ainsi que la répercussion que peuvent avoir les eaux résiduaires industrielles sur l'épuration biologique des eaux d'égouts.

Toutes ces propositions des Commissions, sous réserve des observations faites, furent adoptées à l'unanimité par le Conseil de l'*Union.*

Indépendamment des conclusions des diverses Commissions, le Conseil avait à se prononcer sur la revision des statuts de l'*Union* conformément aux décisions prises à Copenhague. Le Comité restreint chargé d'étudier la question et de présenter un projet complet de statuts revisés n'ayant pas terminé ses travaux, le Conseil reporta à la Conférence suivante l'examen des modifications à apporter aux statuts.

Au cours de la dernière Conférence, le Conseil avait décidé d'inscrire à l'ordre du jour de sa session de 1925 cette résolution :

« L'*Union Internationale de la Chimie pure et appliuée* émet le vœu que le Conseil International de Recherches modifie ses statuts, de telle manière que chaque pays qui entre dans la Société des Nations puisse éventuellement être admis dans les Unions affiliées au Conseil International des Recherches. »

L'examen de cette résolution donna lieu à un échange de vues entre les diverses délégations. Trois tendances se manifestèrent : la première contre tout changement des statuts du Conseil International de Recherches ; la deuxième pour le vote de la résolution inscrite à l'ordre du jour ; la troisième pour le vote de cette même résolution mais en supprimant le critérium de la Société des Nations, dans le but de permettre aux nations qui n'en font pas partie d'être admises, après vote, au Conseil International de Recherches et éventuellement aux Unions qui en dépendent.

A la suite d'un débat assez long et d'un vote préliminaire sur l'opportunité de faire modifier les statuts du Conseil International de Recherches, la résolution inscrite l'année dernière à l'ordre du jour de la présente conférence fut votée à l'unanimité.

Conformément aux statuts, le Conseil avait à procéder à l'élection de son bureau et à la nomination des membres des Commissions permanentes pour une période de trois années.

Furent élus par acclamation :

Président : M. Ernst Cohen (Pays-Bas) ;

Vice-Présidents : MM. Gabriel Bertrand (France) ; Stephen Minovici (Roumanie) ; Raffaelo Nasini (Italie) ; James F. Norris (États-Unis) ; Amé Pictet (Suisse) ; Frédéric Swarts (Belgique).

Secrétaire Général : M. Jean Gérard (France).

Le Conseil nomma ensuite les membres de la Commission des Finances, de la Commission des Éléments Chimiques, ainsi que des Comités de Travail de Réforme de la Nomenclature de Chimie Inorganique, de Chimie Organique, de Chimie Biologique ; du Comité d'Établissement d'un Étalon Thermo-chimique et du Comité des Symboles Physico-chimiques.

Il ratifia les désignations faites par les organismes officiels adhérents pour les Commissions de Réforme de la Nomenclature de Chimie Inorganique, de Chimie Organique et de Chimie Biologique ; et pour les Commissions de Documentation, des Étalons Physico-chimiques, des Produits Purs pour recherches, des Tables de Constantes, des Combustibles Solides, des Combustibles Liquides et Gazeux, des Produits Céramiques, de Bromatologie, de la Propriété Scientifique et Industrielle, d'Hygiène Industrielle.

La Belgique avait manifesté le désir que l'*Union* étudie la meilleure méthode de conservation des papiers et encres des archives, et la Roumanie avait émis le vœu que l'*Union* s'occupât des questions de chimie agricole. Il fut décidé de charger de l'étude de ces deux questions les sections intéressées du *Comité consultatif de l'Union* où sont déjà représentés un certain nombre de pays. Ce Comité, formé d'autant de sections qu'il y a de branches différentes dans la chimie pure et appliquée, n'a pas encore fonctionné. Ses travaux peuvent aboutir à des résultats importants au point de vue de la poursuite en commun de certaines recherches d'intérêt international, de l'unification des méthodes d'examen et d'analyse, du classement type et du conditionnement des matières premières et des produits manufacturés, de la standardisation technique.

Le Conseil avait enfin à choisir le siège de la septième Conférence de l'*Union*. La délégation américaine renouvela l'invitation déposée les années précédentes. Les États-Unis devant commémorer, en 1926, le cent-cinquantième anniversaire de leur indépendance et l'*American Chemical Society* le cinquantenaire de sa fondation, elle fit valoir qu'il ne peut être d'occasion meilleure pour les chimistes européens de prendre contact avec leurs collègues de ce pays. Son invitation fut acceptée à l'unanimité.

La Conférence annuelle de l'*Union* se tiendra, en 1926, à Washington, au mois de septembre ; mais l'éloignement des États-Unis pouvant empêcher un grand nombre de membres des Commissions de prendre part à la session, le Conseil décida qu'aucune question nécessitant un vote ne serait inscrite à l'ordre du jour et que la Conférence consisterait surtout en de grands débats d'ordre scientifique sur des questions d'actualité.

Deux sujets importants furent traités cette année : « Le problème de l'azote », par M. F. Giordani, professeur à l'École Polytechnique de Naples ; « Les relations entre la constitution chimique des corps et leurs propriétés physiologiques », par M. E. Fourneau, membre de l'Académie de Médecine, chef de Service à l'Institut Pasteur. Leur audition, suivie, pour le premier de ces sujets, d'une discussion tout à fait intéressante, compléta d'une manière très heureuse les travaux des Commissions de la sixième Conférence Internationale de la Chimie.

Les délégations étrangères conserveront de cette session de l'*Union* l'impression la plus forte et la plus durable. La ville de Bucarest s'était parée, pour les accueillir, d'oriflammes et de drapeaux aux couleurs des nations représentées. Toute la société roumaine s'était unie pour les recevoir. Il faudrait de longues pages pour dire le charme des réceptions qui leur furent faites et la délicatesse des attentions qui, à chaque moment, leur furent prodiguées pendant la durée de leur séjour.

A la première réception, chez M. et Mme Stephen Minovici, l'élite du monde politique, scientifique et industriel avait tenu à apporter ses souhaits de bienvenue aux membres de la Conférence.

Le lendemain, un déjeuner leur était offert par le Comité local d'Organisation ; la Municipalité les réunissait à dîner, au Parc Carol, dans un cadre enchanteur, décoré de tapis magnifiques et de lanternes multicolores, où ils purent apprécier le faste de l'hospitalité roumaine. Un somptueux feu d'artifice y fut tiré en leur honneur, tandis qu'un orchestre tzigane fit entendre les accents nostalgiques des airs populaires. Et ainsi, pendant quatre journées, les banquets se succédèrent au Restaurant Flora, à l'Athénée Palace, à l'Hôtel Boulevard, au Cercle Militaire, au Palais de la Chambre de Commerce, offerts respectivement par le Comité d'Organisation, par l'Union des Industriels du Pétrole et son président, M. Osiceanu, par M. C. Angelescu, ministre de l'Instruction publique, par M. Tancrède Constantinescu, ministre de l'Industrie et du Commerce et par la Chambre de Commerce de Bucarest. La plupart des Ministres et des personnalités de Roumanie les honorèrent de leur présence, marquant dans leur discours l'intérêt porté à la Conférence par le pays tout entier et l'importance du rôle que la Chimie est appelée à jouer dans son évolution économique. Deux thés furent également offerts : l'un, à la Banque nationale, par Mme Marguerite Oromulu, femme du gouverneur, l'autre par M. Nic. Minovici, dans sa villa de Baneasa, construite et entièrement meublée en style roumain, véritable musée, qui permit aux délégués d'admirer toutes les manifestations de l'art national.

Leurs Majestés le Roi et la Reine, qui étaient sur le point de partir pour la France, manifestèrent le désir de recevoir, avant leur départ, le président et le secrétaire général de l'*Union* et du Comité d'Organisation, en même temps que les chefs des diverses délégations. L'audience eut lieu le dernier jour à Sinaïa, au Palais de Pelesh, où ils furent retenus à déjeuner par les Souverains, avec M. Jean Bratiano, président du Conseil des Ministres, et M. Al. Constantinescu, ministre des Domaines.

Le Comité local d'Organisation n'avait pas voulu laisser se terminer la Conférence sans donner à ses membres une idée des ressources qu'offre la Roumanie. Il avait préparé une série d'excursions particulièrement séduisantes.

Deux journées furent consacrées à la région de Medias, qui doit sa prospérité aux sources de méthane naturel, dont le champ d'exploitation se trouve à proximité. Les délégués visitèrent d'abord plusieurs usines qui utilisent le méthane : soit simplement pour le chauffage, les fabriques de vitres au gaz méthane, les fabriques de bouteilles « Vitrometan », les fabriques « Westen » pour l'émaillage des métaux ; soit comme combustible et comme matière première, la Société « Nitrogen », à Diciosanmartin, dont les principales fabrications sont l'azote, par combustion théorique du méthane dans les fours Borsig, le carbure de calcium, la cyanamide et l'ammoniaque. Ils se rendirent ensuite aux sondes de Saros qui alimentent cette usine avec un gaz chimiquement pur (99 % de méthane), produisant 8.500 calories par mètre cube.

Après une journée de repos dominical à Sinaïa, les membres de la Conférence s'arrêtèrent à Campina pour visiter des chantiers de pétrole. La Société «Steaua Romana» leur ouvrit largement ses portes. Elle y possède une raffinerie — qui compte parmi les plus grandes et les plus complètes de Roumanie (capacité de production: 2.000 tonnes par jour) — cinquante-huit puits producteurs et dix sondes en forage. Cette randonnée dans la contrée de Prahova se termina à Slanic, centre d'exploitation d'un sel gemme très pur, dont les hautes galeries constituent l'une des curiosités de cette partie de l'Europe.

Les excursions se prolongèrent quatre jours encore. Le Comité d'Organisation avait prévu un voyage à Constantinople. Les délégués s'embarquèrent à Constantza, à bord de la « Princesse Marie », bateau du Service maritime roumain, frêté spécialement pour eux, qui jeta l'ancre dans le Bosphore, au port de Galata. Au retour, ils visitèrent les installations pétrolières et les docks de blé qui font de Constantza l'une des bases commerciales les plus importantes de la mer Noire.

Dans toute la campagne roumaine, les délégations eurent, comme à Bucarest, un accueil enthousiaste. Des banquets furent organisés en leur honneur à Medias, à Sinaïa, à Ploesti, à Constantza, par des Comités de réception locaux, réunissant les municipalités et les industriels. Partout la même cordialité leur fut manifestée.

L'immense succès de la Sixième Conférence Internationale de la Chimie est dû à la perfection de l'organisation réalisée par le Comité roumain, son sympathique président, M. Stephen Minovici, son aimable et empressé secrétaire général, M. Georges Gané et tous leurs collaborateurs, en particulier, MM. Stephen Stoikovitz, délégué aux transports, et M. V. Zaharescu, délégué aux excursions. A son action si positive se joignit le charme du Comité des Dames qui, sous la présidence de Mme Marguerite Oromulu, avait composé, pour les familles des délégués, un programme plein d'attrait. Assisté dans son travail, avec dévouement et avec compétence, par M. D. Furnica, le secrétaire général de l'*Union* eut, en Roumanie, une tâche facile.

Tous ceux qui prirent part à cette Conférence en conserveront une impression inoubliable. Une fidèle pensée s'attachera toujours à son souvenir.

SIXIÈME CONFÉRENCE INTERNATIONALE DE LA CHIMIE

COMPOSITION DES DÉLÉGATIONS

Argentine :

M. Jules Gatti, professeur de chimie organique à l'Université de Buenos-Ayres.

Australie :

Sir William Pope, F. R. S., président du *British Federal Council for pure and applied Chemistry,* professeur de Chimie à l'Université de Cambridge.

Belgique :

MM. E. Bourgeois, directeur des laboratoires de Chimie générale et de Recherches chimiques à l'Université de Liége.
M. Huybrechts, professeur à l'Université de Liége.
F. Swarts, membre de l'Académie Royale de Belgique, président du *Comité National Belge de Chimie,* professeur à l'Université de Gand.

Chili

M. E. Burban, attaché technique à la Délégation des Producteurs de Nitrate de soude du Chili.

Danemark :

MM. Einar Biilmann, Dr Phil., président du *Danske Kemiske Foreningers Faellesraad for Internationalt Samarbejde,* professeur de Chimie à l'Université de Copenhague.
Niels Bjerrum, Dr Phil., professeur de Chimie à Den Kgl. Veterinaer-og Landbohojskole, Copenhague.
Orla Jensen, Dr Phil., professeur de Chimie appliquée à l'Institut Polytechnique Royal, Copenhague.
Mlle K. Thaulow, ingénieur-chimiste, laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.
M. Kai Warming, ingénieur-chimiste, Dansk Svovlsyre og Superphosphat Fabrik, Copenhague.

Espagne :

MM. O. Fernandez, membre de l'Académie Royale des Sciences, président de la *Société de Physique et de Chimie,* professeur à la Faculté de Pharmacie de Madrid.
J. Giral, professeur, chef du laboratoire de Chimie à l'Institut Océanographique, Madrid.
E. Moles, professeur à l'Université, vice-président de la *Société de Physique et de Chimie,* secrétaire de la *Federacion Española de Sociedades Quimicas,* Madrid.
A. Mora, ingénieur, président de la Commission des Combustibles, délégué technique du Ministère du Travail et de l'Industrie.

Esthonie :

M. F. Dreyer, professeur de Chimie appliquée à l'École Polytechnique de Tallinn.

États-Unis :

M. Edward Bartow, professeur à l'Université de l'État d'Iowa.
Mme Emma P. Carr, professeur au Mount Holyoke College, Massachusetts.
MM. John B. Ekeley, professeur à l'Université du Colorado.
M. Julian Lansing, Chief Chemist, Romano-Americana (S. O. Co. N. J.).
James F. Norris, président de l'*American Chemical Society,* ancien président de la *Division of Chemistry and Chemical Technology, National Research Council.*
Walter A. Patrick, professeur adjoint de Chimie, Johns Hopkins University, Baltimore (Maryland).
Ch. L. Parsons, secrétaire général de l'*American Chemical Society,* Washington D. C.
A. M. Patterson, professeur, Antioch College, Yellow Springs (Ohio).
Atherton Seidell, U. S. Hygienic Laboratory, Washington D. C.
Charles P. Smyth, professeur à la Princeton University.
Gerald L. Wendt, doyen de l'École de Chimie et de Physique, Pennsylvania State College.

France :

MM. Auguste Béhal, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France,* professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris.
Marc Bridel, secrétaire général de la *Société de Chimie Biologique,* chef de Service à l'Hôpital Lariboisière, Paris.
Brunschweig, délégué de l'Office National des Combustibles liquides de Paris.
André Claude, ingénieur-chimiste, à Rueil.
René Étienne, professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines, directeur délégué de la Gérance de la Société Solvay et Cie, Paris.
Ernest Fourneau, membre de l'Académie de Médecine, chef de Service à l'Institut Pasteur, secrétaire général de la *Société Chimique de France,* Paris.
H. Gault, directeur de l'Ecole Nationale du Pétrole, à Strasbourg.
Jean Gérard, secrétaire général de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France,* secrétaire général de la *Société de Chimie Industrielle,* Paris.
Albert Granger, professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris.
Victor Grignard, Correspondant de l'Institut, directeur de l'École de Chimie Industrielle, Lyon.
André Kling, directeur du Laboratoire municipal de la Ville de Paris.
Charles Lormand, auditeur au Conseil Supérieur d'Hygiène de France, Paris.
Camille Matignon, vice-président de la *Société de Chimie Industrielle,* professeur au Collège de France, rédacteur en chef de *Chimie et Industrie,* Paris.
Charles Moureu, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur au Collège de France, président de la *Société Chimique de France,* Paris.
Paul Sabatier, membre de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse.
Léon Wenger, délégué des Gouvernements britannique et français à la Commission anglo-franco-roumaine du Pétrole, Paris.
Charles Ziegler, membre du Conseil de la *Société de Chimie Industrielle,* Paris.

Grande-Bretagne :

MM. J.-C. Drummond, professeur, Institute of Physiology, University College, Gower Street, London W. C. I.
C.-S. Gibson, The Chemical Department, Guy's Hospital Medical School, London S. E. I.
Sir William Pope, F.R.S., professeur de Chimie à l'Université de Cambridge, président du *British Federal Council for pure and applied Chemistry,* The University, Cambridge.

Grèce :

M. C. Zenghelis, recteur de l'Université d'Athènes.

Italie :

M. Vittorio Amoretti, administrateur de la Société pour l'Industrie et le Commerce du Pétrole, Milan.

Mme Marussia Bakunin, professeur à l'École Supérieure Polytechnique de Naples, membre du Conseil central de l'*Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, Naples.

E. Cantimorri, ingénieur, Milan.

F. Giordani, professeur à l'École Polytechnique de Naples.

Giovanni Ginori-Conti, Società Boracifera di Larderello.

Molinari, professeur à l'École Polytechnique de Milan.

R. Nasini, membre de la *R. Accademia dei Lincei*, professeur à l'Université de Pise, ancien président de l'*Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, membre du *Consiglio Nazionale di Chimica*, Pise.

Edoardo Parodi, ingénieur à la Société des Pétroles et Bitumes, à Rome.

L. Parodi Delfino, vice-président de l'*Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, membre du *Consiglio Nazionale di Chimica*, Rome.

N. Parravano, président de la *Sezione di Roma dell'Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, membre du *Consiglio Nazionale di Chimica*, professeur à l'Université de Rome.

L. Rolla, professeur à l'Université de Florence, président de la *Sezione Toscana dell' Associazione Italiana di Chimica generale ed applicata*, Florence.

Japon :

M. le Dr Masao Katayama, professeur de Chimie physique à l'Université Impériale de Tokio.

Pays-Bas :

MM. Jansen, sous-directeur de la Raffinerie « Astra-Romana », Ploesti.

H.-R. Kruyt, membre de l'Académie Royale d'Amsterdam, professeur à l'Université d'Utrecht, président du *Chemische Raad van Nederland*.

Pologne :

MM. Jean Bielecki, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

Casimir Funk, ingénieur à Varsovie.

Léon Marchlewski, président du *Comité National de Chimie*, professeur à l'Université de Cracovie.

Wojciech Swietoslawski, président de la *Société Chimique de Pologne*, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

I. Zawadzki, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

Roumanie :

MM. C. Andronescu, professeur d'Hygiène à l'École Supérieure d'Agriculture.

N. Atanasescu, professeur de Chimie médicale à la Faculté de Médecine de Bucarest.

P. Bogdan, professeur de Chimie physique à l'Université de Jassy.

St. Bogdan, maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie de Bucarest.

D. Calugareanu, professeur à l'Université de Cluj.

G. Capsa, ingénieur-chimiste, professeur à l'École Polytechnique de Bucarest.

N. Costeanu, professeur de Chimie minérale à l'Université de Cernauti.

C. Costachescu, professeur de Chimie minérale à l'Université de Jassy.

N. Danaila, professeur de Chimie technologique à l'Université de Bucarest.

N. DELEANU, professeur de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie de Bucarest.
G. GANÉ, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Institut Géologique de Roumanie, secrétaire général du Comité local d'organisation de la sixième Conférence de l'*Union*, Bucarest.
M. GEORGESCU, professeur de Chimie pharmaceutique à la Faculté de Pharmacie, Bucarest.
C. JARCA, directeur de l'Office de la Propriété industrielle à Bucarest.
Al. JONESCU, maître de Conférences de Chimie biologique et de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Bucarest.
G.-G. LONGINESCU, professeur de Chimie minérale à l'Université de Bucarest.
E. LUDWIG, professeur de Chimie à l'École des Hautes Études commerciales et industrielles, Bucarest.
St. MINOVICI, professeur de Chimie organique à l'Université de Bucarest, président du Comité local d'organisation de la sixième Conférence de l'*Union*, secrétaire général de la *Société de Chimie de Roumanie*.
N. MINOVICI, professeur de Médecine légale à l'Université de Cluj.
C. MUSCELEANU, membre de la Commission Internationale des Tables de Constantes, maître de Conférences de Physique à l'Université de Bucarest.
A. OSTROGOVITZ, professeur de Chimie générale à l'Université de Cluj.
Cr. OTIN, ingénieur, professeur de Chimie technologique à l'Université de Jassy.
A. OBREGEA, professeur de Chimie organique à l'Université de Jassy.
N. PAULESCU, professeur à la Faculté de Médecine, Bucarest.
D[r] PETROVICI, directeur de l'Institut de Chimie de Jassy.
D. RADULESCU, professeur de Chimie organique à l'Université de Cluj.
Em. SEVERIN, professeur de Chimie à l'École Polytechnique, Bucarest.
G. SPACU, professeur de Chimie minérale à l'Université de Cluj.
T. SAIDEL, professeur de Chimie à l'École Supérieure d'Agriculture.
D. STAEHELIN, professeur de Chimie technologique et d'Électrochimie à l'École Polytechnique de Bucarest.
G. STEFANESCU, directeur du Laboratoire municipal.
G. PAMFIL, professeur de Chimie pharmaceutique.
P. THOMAS, professeur de Chimie biologique à l'Université de Cluj.
I. VINTILESCU, professeur de Chimie à la Faculté de Pharmacie.
R. VLADESCU, professeur à la Faculté de Médecine vétérinaire.
Al. ZAHARIA, professeur de Chimie Agricole à l'Université de Bucarest, président de la *Société de Chimie de Roumanie*.
N. ZLOTESCU, directeur du Laboratoire du Service Sanitaire.

Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :

MM. Vladimir BRUNETTI, professeur suppléant à la Faculté d'Agriculture de Belgrade.
Alexandre LECCO, professeur agrégé à l'Université de Belgrade.
Vladimir NJEGOVAN, professeur à l'École Technique Supérieure de Zagreb.
Marius REBEK, professeur suppléant à l'Université de Ljubljana.
Douchan TOMITCH, professeur à la Faculté technique de Belgrade.
Kosta TODOROVITS, ingénieur-chimiste, professeur à la Faculté technique de Belgrade.

Tchécoslovaquie :

MM. J. BARTA, président de la *Société des Produits céramiques*, Havlickovo namesti, Prague.
J. KAVAN, vice-président de l'*Union des Industries chimiques de Tchécoslovaquie*, ingénieur-chimiste, Prague.
V. VESELY, professeur à l'École Polytechnique de Brno.
E. VOTOČEK, ancien président de la *Société Chimique de Tchécoslovaquie*, professeur à l'École Polytechnique tchèque de Prague.

SIXIÈME CONFÉRENCE INTERNATIONALE DE LA CHIMIE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

TENUES A

L'ATHÉNÉE ROUMAIN

du 22 au 25 Juin 1925

RÉUNION DU CONSEIL

Lundi 22 Juin à 15 h. 30

La réunion est ouverte à 15 h. 30, sous la présidence de Sir William POPE, président de l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée,* professeur de Chimie à l'Université de Cambridge.

Sont présents les délégués au Conseil des pays suivants, membres actuels de l'*Union* :

Argentine, Australie, Chili, Danemark, Espagne, Esthonie, États-Unis, France, Grande-Bretagne, Grèce, Italie, Japon, Pays-Bas, Pologne, Roumanie, Royaume des Serbes, Croates et Slovènes, Tchécoslovaquie.

L'ordre du jour appelle l'examen des questions suivantes :

Nouvelles adhésions ;

Rapport sur l'état général de l'*Union* ;

Rapport sur la situation financière ;

Revision des Statuts ;

Demande de modification des Statuts du Conseil International de Recherches ;

Organisation éventuelle d'un Congrès International de Chimie.

En ouvrant la séance, M. le Président demande si les délégations ont des observations à présenter sur les procès-verbaux et les comptes rendus de la Cinquième Conférence de l'*Union Internationale.*

Personne ne présentant d'observations, ces procès-verbaux sont adoptés à l'unanimité.

M. le Président prononce ensuite l'allocution suivante :

Depuis la dernière conférence de l'*Union* nous avons perdu trois de nos collègues : MM. Albin HALLER, René LUCION, Sir Edward THORPE.

* * *

D'une origine des plus modestes — il était le fils d'un ébéniste de Felleringer — Albin HALLER parvint, par la force de ses profondes qualités d'Alsacien, aux régions les plus élevées de la Science et des honneurs scientifiques. Il laisse derrière lui d'importants travaux : c'est vers l'étude du camphre qu'il s'orienta il y a près de soixante ans. A partir du camphre cyané, qu'il prépara, il obtint une série de dérivés dont deux, l'acide camphocarbonique et l'acide homocamphorique, lui permirent de régénérer le camphre. De l'acide camphorique, il passa à l'acide homocamphorique ; de ce fait, la synthèse du camphre fut ramenée à celle de l'acide camphorique, beaucoup plus simple.

Il réalisa une autre série de dérivés du camphre, par condensation d'aldéhydes et de cétones aromatiques avec le camphre sodé. La réalisation de ces produits de condensation donna les alcoylcamphres.

Albin HALLER étudia parallèlement les diverses variétés de camphres et les bornéols qui en dérivent, ainsi que leurs relations d'isomérie. Il montra que tous les camphres naturels ou artificiels sont chimiquement identiques et ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire. Il émit l'opinion que les isobornéols doivent être des isomères stéréochimiques des bornéols ordinaires.

Albin HALLER découvrit des acides méthiniques dont les propriétés imprévues lui permirent d'établir que l'accumulation de radicaux négatifs dans la molécule du méthane confère aux dérivés qui en découlent une fonction nettement acide. On lui doit une synthèse nouvelle de l'acide citrique, réalisée en collaboration avec HELD.

Il y a une vingtaine d'années HALLER découvrit une méthode de synthèse d'une grande fécondité. A l'aide de l'amidure de sodium, il put former des composés sodés variés où le métal alcalin est remplaçable aisément. Il effectua ainsi la synthèse de la menthone, du menthol et de polyalcoylcétones. On lui doit la découverte de cette propriété des alcools de dédoubler certaines molécules, en présence d'un peu d'acide minéral, à la façon de l'eau. Il l'appela alcoolyse, pouvant donner, par exemple avec des corps gras, de la glycérine et des éthers-sels.

Albin HALLER présida l'ancienne *Association Internationale des Sociétés Chimiques* et prit une grande part à la fondation de notre *Union Internationale* actuelle.

* * *

René LUCION est de ceux qui contribuèrent également à la fondation de l'*Union Internationale de la Chimie.* Nous perdons en lui un membre du Conseil.

A la présente conférence, il devait présenter un rapport sur la propriété industrielle, problème complexe pour lequel il avait une grande compétence.

M. LUCION fut promu Docteur ès Sciences de l'Université de Liége où il fut l'élève de Walthère SPRING. Ses premiers travaux, datant de 1890, portèrent sur la constitution du peroxyde de manganèse, puis sur la déshydratation de l'hydrate cuivreux au sein de l'eau. En 1892, il fit un séjour de perfectionnement en Allemagne. A son retour, il entra au service d'Ernest SOLVAY dont il devait devenir plus tard l'ami en même temps que le plus fidèle et le plus dévoué des collaborateurs.

Il fit, à la *Société Chimique de Belgique* des communications de grand intérêt sur la Chimie Analytique. Je ne citerai ici que l'exemple des méthodes de dosage des gaz hydrogène et oxygène par l'interféromètre de Rayleigh HABER.

Par deux fois il fut président de la *Société Chimique de Belgique*, à laquelle il donna un essor, qu'un peu plus tard H. VAN LAER devait pousser encore et voir triompher.

Dirigeant le service de documentation de la Société SOLVAY, le Dr LUCION se trouvait placé à un poste d'écoute du progrès technique. Il y recueillit des connaissances très variées, concernant la Chimie industrielle.

Il nous a légué une œuvre excellente : sa monographie bien connue sur l'électrolyse du chlorure de sodium par les procédés à cathode de mercure. Il publia ce livre en traduction allemande, en 1906. C'est la meilleure œuvre sur ce sujet.

LUCION et BRICHAUX furent les vrais initiateurs du procédé de désétamage par le chlore des déchets de fer-blanc, qu'ils réalisèrent en Belgique dans une petite usine avec le concours de M. LAMBOTTE. Cette usine fut visitée par GOLDSCHMIDT d'ESSEN, qui, plus tard, développa le procédé de désétamage par le chlore comprimé. Ce procédé GOLDSCHMIDT, qui marquait un progrès important, fut indiscutablement inspiré par le procédé LUCION-BRICHAUX.

* * *

Président d'honneur de notre Commission Internationale des Éléments Chimiques, Sir Edward THORPE avait travaillé à l'établissement de la plupart des tables publiées par l'ancienne Commission Internationale.

Parmi les divers postes qu'il occupa, au cours d'une longue carrière, je rappellerai qu'il fut professeur de Chimie Générale et directeur des Laboratoires de Chimie de l'Imperial College of Science, à Londres. Il fut président de la *Society of Chemical Industry*, de la *Chemical Society* et de la *British Association*.

En qualité de Président de la *British Association*, dans un discours mémorable prononcé en 1921, il s'éleva contre l'emploi des gaz toxiques pour les usages militaires, dénonçant cette application comme une honte pour la Science.

Sa mort a fait disparaître une personnalité éminente de la Chimie en Angleterre ; mais il aura laissé un monument impérissable dans les ouvrages qu'il a publiés. Le plus considérable d'entre eux est le « Dictionnaire de Chimie Appliquée », dont une nouvelle édition est sous presse.

NOUVELLES ADHÉSIONS

M. le Président. — Mes chers collègues, nous avons reçu, au cours de l'année, l'adhésion de la Lettonie, par l'organe de la *Société Chimique Lettone.*

J'ai l'honneur de vous prier de bien vouloir procéder à l'admission de ce pays.

Le nombre des pays adhérents à l'*Union* sera ainsi de 28.

Le Conseil de l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée* décide, à l'unanimité, d'admettre la Lettonie.

RAPPORT SUR LA GESTION DU CONSEIL

M. le Président. — Mes chers collègues, le Bureau de l'*Union* est en fonctions depuis trois ans et ses pouvoirs expirent cette année. Aussi notre rapport ne portera pas seulement sur les travaux effectués pendant l'année courante ; nous y ferons un rapide rappel des travaux accomplis au cours des années précédentes.

Votre *Commission des Éléments Chimiques* a pu faire paraître, cette année, une première Table des Masses Atomiques dont la nécessité se faisait particulièrement sentir. Ayant déjà publié pendant cette période triennale une Table des Isotopes et des Éléments Radioactifs, cette Commission aura rempli, sous la présidence de M. Georges Urbain, la tâche si importante que vous lui aviez confiée.

La *Commission d'Étude de la Réforme de Nomenclature de Chimie Inorganique* a confié à un Comité restreint, composé des rédacteurs des principaux journaux, le soin de préparer le travail. Ce Comité, présidé par M. le professeur W.-P. Jorissen, a chargé l'année dernière M. le professeur Delépine d'élaborer un rapport d'ensemble sur la question et son état actuel. Ce rapport a été distribué ; le Comité des Rédacteurs procède à son examen et le complètera. Nous pensons que la Commission plénière pourra en être saisie l'année prochaine.

Un travail analogue a été effectué par le Comité restreint qui étudie les modifications à apporter à la *Réforme de la Nomenclature de Chimie Organique.* Ce Comité s'est déjà réuni deux fois à Paris et il se réunira encore au mois d'Octobre sous la présidence de M. le professeur A. Holleman. Nous croyons qu'il sera en mesure de présenter un rapport groupant tous les accords auxquels ses membres seront parvenus.

En ce qui concerne la *Chimie Biologique,* nous sommes heureux de voir qu'un grand nombre de délégués américains sont présents à cette Conférence. Ils pourront coopérer utilement aux travaux de la Commission plénière dont les études porteront encore, cette année, sur le rapport de base présenté précédemment par M. le professeur Gabriel Bertrand, président de la Commission.

La *Documentation* a fait, depuis trois ans, l'objet de nombreux échanges de vues au sein de la Commission présidée par M. le professeur Camille Matignon. Ses travaux ont abouti à cette conclusion que les divers problèmes posés par la documentation sont intimement liés et qu'il y a lieu de constituer, sans retard, l'Office International prévu par les Statuts et le Règlement de l'*Union.* L'échange des publications, l'établissement des fiches-titres ou des fiches-résumés, la conservation des documents, l'aménagement des bibliothèques, l'organisation d'offices de renseignements bibliographiques sur les recherches antérieures, sur l'outillage chimique et les produits manufacturés font partie d'un ensemble de questions qu'il semble opportun de ne pas étudier séparément. Sur la proposition de votre Commission, nous avons décidé, l'année dernière, de faire convoquer une Conférence Internationale spéciale pour la Documentation. Un Comité restreint, composé de MM. I.-F. Donker-Duyvis, Jean Gérard et Clarence I. West a été chargé de préparer cette Conférence dont le programme des travaux a été envoyé aux organismes officiels adhérents à l'*Union.* Elle sera convoquée dès que le Comité restreint aura terminé son rapport. La Documentation compte au nombre des questions qui doivent retenir toute l'attention de l'*Union.* C'est la base essentielle du progrès scientifique et industriel.

Le *Bureau d'Étalons Physico-Chimiques* est en plein fonctionnement et nous enregistrons avec satisfaction l'excellent travail exécuté par M. le professeur Jean Timmermans et ses collaborateurs, sous la direction de la Commission correspondante.

Au cours des trois années écoulées, des documents de valeur ont été fournis sur les *Produits purs.* Le président de la Commission, M. A. Kling, présentera pendant cette session un travail d'ensemble qui met au point des problèmes d'extrême importance.

Le *Service de Documentation sur les Matières et les Produits Industriels* a été rattaché à la Commission Générale de Documentation, afin d'établir une coordination complète dans les réalisations à entreprendre.

La *Commission des Combustibles solides* n'a pu établir un programme d'études que l'année dernière. Des rapports nous ont été adressés, pour cette Conférence, par la Belgique, le Chili, la Pologne et la Roumanie. Nous pensons qu'ils orienteront — en particulier, la documentation réunie par le rapporteur général, M. Huybrechts — le travail de la Commission dans un sens positif. Il y a dans ce domaine beaucoup à faire et la coopération internationale peut réaliser une œuvre féconde.

L'étude de la terminologie des *Combustibles liquides* a donné lieu à l'envoi de rapports détaillés

par la plupart des pays adhérents. Ces rapports ont été publiés dans les comptes rendus de la Cinquième Conférence et ont pu être étudiés avant la présente réunion. Ils pourront donc être discutés à fond à Bucarest. Il est permis d'espérer que nous recueillerons dans ce pays, où les industries du pétrole tiennent une si large place, le fruit du travail constant et délicat entrepris par la Commission sous la présidence de M. le professeur BORDAS.

Nous avons, pendant l'année écoulée, reçu, sur les *Produits céramiques*, des rapports de Belgique, de France, des Pays-Bas, de Pologne et de Tchécoslovaquie. Des projets sont à l'étude sous la présidence de M. le professeur CAPSA ; c'est un travail de longue haleine dont nous attendons un grand bien, pour le progrès de la Science céramique.

La *Commission de Bromatologie* va poursuivre, à Bucarest, les travaux entrepris aux Conférences précédentes. Une étude complète a été effectuée sur la législation de la plupart des pays concernant l'addition des produits chimiques aux matières alimentaires. Nous souhaitons que, sous la présidence de M. le professeur PATERNO, qui nous a adressé un nouveau rapport, ses travaux aboutissent enfin à une unification.

Cette année, la *Commission de la Propriété Scientifique et Industrielle* aura à examiner des rapports envoyés d'Espagne, des Pays-Bas, de Tchécoslovaquie. Il faut qu'elle poursuive ses efforts dans la voie qui doit conduire à une meilleure protection des chercheurs. Des débats très intéressants ont déjà eu lieu sous la présidence de M. Paul KESTNER. Mais nous sommes en présence d'un problème qui demande, pour être résolu, beaucoup d'études. Il appartient à la Commission de faire l'effort nécessaire.

Votre *Commission d'Hygiène industrielle* se trouve, cette année, en présence de rapports sur les industries qui traitent les produits provenant d'animaux. Ces rapports sont présentés par le Danemark, l'Espagne, la France, les Pays-Bas et la Pologne. Elle avait, l'année dernière, étudié, sous la présidence de M. Charles LORMAND, le problème des fumées industrielles. Son activité devrait conduire à une modification des législations en vigueur dans les divers pays, en vue d'une amélioration des conditions sanitaires de l'industrie.

La *Commission des Finances* a étudié, sous la présidence de M. U. POMILIO, la situation financière, créée par les décisions prises à la Cinquième Conférence. Son rapporteur, M. Jean VOISIN, vous présente un projet de budget établi en dollars.

Mes chers Collègues, vous savez que les pouvoirs des membres du Bureau, du Conseil et des Commissions permanentes arrivent à expiration.

Nous avons demandé à chaque organisme officiel adhérent de désigner ses représentants pour faire partie non seulement du Conseil mais encore des Commissions permanentes et du Comité Consultatif pendant la période 1925-1928. Vous serez appelés à ratifier ces propositions.

Le Conseil de l'*Union*, ainsi que les Commissions permanentes, auront, à leur tour, à désigner leur Bureau pour la même période.

Conformément aux décisions prises à Copenhague, un Comité restreint, composé de M. H. KRUYT, M. Stephen MIALL et M. Ch. MOUREU, a étudié les modifications qu'il y aurait lieu d'apporter aux *Statuts de l'Union.* Il n'a pu déposer en temps opportun son rapport pour que la question puisse être utilement étudiée à cette conférence.

Vous serez cependant appelés à décider si une démarche doit être faite auprès du Conseil International de Recherches pour l'amener à modifier ses Statuts, en vue de faciliter le recrutement de nouveaux adhérents à l'*Union.* Cette question est, en effet, inscrite à l'ordre du jour depuis un an.

Nous vous signalons que l'Espagne et la Tchécoslovaquie demandent l'application de l'art. 22 du règlement intérieur qui prévoit la transformation, tous les trois ans, de la Conférence Internationale en *Congrès.*

Plusieurs demandes diverses nous sont également parvenues. La Belgique désire que l'*Union* étudie la meilleure méthode de conservation des Papiers et Encres des Archives.

La Roumanie émet le vœu qu'une Commission de Chimie Agricole soit constituée au sein de l'*Union.* Sa demande cadre avec les dispositions de l'art. 16 du règlement intérieur qui déterminent les sections du *Comité Consultatif de l'Union.* Ce Comité doit comporter une section de Chimie Agricole.

Dans l'esprit des fondateurs de l'*Union,* le Comité Consultatif a été prévu pour assurer la représentation complète de la Chimie Pure et Appliquée, afin de pouvoir étudier les questions d'ordre international intéressant chacune des spécialités chimiques. Il ne fonctionne pas parce que tous les pays n'ont pas encore désigné leurs représentants. Si vous estimez qu'il y a lieu de le faire entrer en action, sans attendre que toutes les désignations soient faites, le prochain Bureau pourra faire élire par chacune des Sections, comme cela est indiqué à l'art. 20 du règlement intérieur, un président, deux vice-présidents et un secrétaire qui auront la charge de rechercher les questions d'ordre international qu'il est opportun d'étudier.

En terminant, je tiens à remercier, de la façon la plus chaleureuse, tous ceux qui, de loin ou de près, ont contribué pendant ces trois dernières années au succès des travaux de l'*Union.*

Le rapport présenté par M. le Président est adopté à l'unanimité.

En l'absence de M. J. VOISIN, commissaire financier rapporteur, le secrétaire général présente le rapport de la Commission des Finances sur la situation financière :

RAPPORT SUR LA SITUATION FINANCIÈRE

J'ai l'honneur de vous présenter le rapport sur les travaux effectués par votre Commission des Finances pendant l'année qui s'est écoulée depuis la Conférence de Copenhague.

Je vous rappelle qu'au cours de cette Conférence, le Conseil, en sa réunion du 27 Juin 1924, a adopté une partie des propositions que notre Commission des Finances lui avait présentées en ce qui concerne le paiement des cotisations.

C'est ainsi que le secrétariat général a prié les membres de l'*Union Internationale* de bien vouloir effectuer le versement de leurs cotisations en dollars.

Les sommes ainsi reçues ont été versées à un compte en dollars qui a été ouvert à Paris, au nom de l'*Union Internationale,* avec autorisation spéciale du Gouvernement français.

Le disponible en francs provenant de l'exercice précédent, dont je vous soumettrai tout à l'heure les résultats, est actuellement utilisé pour solder les dépenses courantes. Lorsque la somme représentant ce disponible sera épuisée, l'avoir de l'*Union Internationale* sera uniquement représenté par le compte dollars, et le secrétariat général ne procèdera à la conversion en francs qu'au fur et à mesure de ses besoins de trésorerie. C'est ainsi que les sommes mises à la disposition de l'*Union Internationale* ne seront plus à la merci des variations de changes.

Au cours de l'année 1924, la situation financière de l'*Union Internationale* a été satisfaisante.

La rentrée de quelques cotisations arriérées est venue compenser l'absence de versements de quelques nations. Celles-ci, au nombre de trois seulement, sont débitrices vis à vis de l'*Union,* de leurs cotisations depuis leur adhésion : soit un total de 3.500 francs. Toutes les autres nations ont effectué leurs versements ou ont annoncé l'envoi de ces fonds.

Les dépenses de l'exercice ont été très sensiblement conformes au projet de budget qui avait été approuvé par le dernier Conseil.

Voici le détail des comptes de l'année 1924, que la Commission des Finances, après examen vous demande d'approuver :

COMPTES DE L'ANNÉE 1924

DÉBIT :

Frais généraux courants :			
Secrétaire assistant	7.500 »		
Fournitures de bureaux, timbres et frais généraux	6.197 83		
Dactylographe	6.250 »	Fr.	19.947 83
Cinquième Conférence :			
Frais spéciaux		»	3.161 25
Travaux des Commissions :			
C.R. *in extenso* 1923	12.049 »		
Rapports préliminaires	8.040 »		
C.R. analytiques	630 »	»	20.719 »
Réserves statutaires en banque			
Réserves antérieures	14.623 90		
Réserves de 1924	4.490 39	»	19.114 29
Disponibilités au 31 Décembre 1924 :			
En banque	20.867 96		
En caisse	4.752 35	»	25.620 31
		»	88.562 68

CRÉDIT :

Réserves statutaires :		
Au 31 Décembre 1923	Fr.	14.623 90
Disponibilités :		
Au 31 Décembre 1923	»	28.575 28
Cotisations reçues :		
En 1924	»	44.903 95
Pertes et Profits :		
Intérêts et Agio	»	459 55
	Fr.	88.562 68

Aucune observation n'étant présentée, le rapport sur la situation financière est adopté à l'unanimité. M. le Secrétaire général présente ensuite au Conseil le projet de budget pour l'année 1925 :

PROJET DE BUDGET POUR 1925

Le projet de budget pour 1925 a été établi en dollars. Nous avons dû effectuer la conversion en dollars de la réserve statutaire qui atteint, au 31 Janvier 1924, la somme de 19.114 fr. 29 et des disponibilités résultant du dernier exercice, qui représentent à la même date la somme de 25.620 fr. 31.

J'ai l'honneur de vous demander, au nom de la Commission des Finances, de bien vouloir approuver le projet de budget ci-après, applicable à l'exercice 1925 :

RECETTES :

Réserves statutaires antérieures	$	980 22
Disponibilités au 31 Décembre 1924. . Fr. 25.620 31 qui, au change de 18,40, représentent.	»	1.392 40
Cotisations de l'année 1925	»	7.140 75
	$	9.513 37

DÉPENSES :

Réserves statutaires antérieures à 1925		$	980 22
Réserves statutaires pour 1925.		»	714 07
Secrétariat :			
Secrétaire assistant. Fr.	8.750 »		
Dactylographe. . . .	6.875 »		
Frais de bureau . . .	9.995 31		
	25.620 31		
qui, au change de 18,40, représentent.		»	1.392 40
Sixième Conférence :			
Frais spéciaux.		»	271 »
Travaux des Commissions :			
Comptes rendus, *in extenso* 5e Conférence.	869 56		
Rapports préliminaires 6e Conférence.	461 95		
Comptes rendus analytiques 6e Conférence.	40 76		
Comptes rendus *in extenso* 6e Conférence.	869 56		
		»	2.241 83
Solde éventuel.		»	3.913 85
		$	9.513 37

Le projet de budget présenté par la Commission des Finances est adopté à l'unanimité.

REVISION DES STATUTS

Le Conseil devait procéder à l'examen du rapport de MM. H. Kruyt, Stephen Miall, Ch. Moureu sur les modifications à apporter aux Statuts de l'*Union*.

M. Ch. Moureu expose que le Comité restreint n'a pas terminé à temps ses travaux pour pouvoir présenter un rapport complet.

M. H. Kruyt propose que l'étude des modifications des Statuts soit renvoyée à la Conférence suivante.

M. F. Giordani demande si la question des cotisations pourra être examinée en même temps. L'Italie n'est pas en mesure de payer actuellement 677 dollars par an et estime que le nouveau mode de paiement des cotisations constitue une modification des Statuts.

M. le Secrétaire général rappelle dans quelles conditions il a été décidé à Copenhague, par le Conseil et l'Assemblée générale de l'*Union*, de faire payer dorénavant les cotisations sur une base or, afin de remédier à la diminution de la capacité d'achat du franc papier.

Les Statuts de l'*Union* n'ont pas été modifiés. La Commission des Finances a calculé simplement ce que représentaient en monnaie or — en la circonstance le dollar, puisque le

franc or n'existe pas dans la pratique — les cotisations fixées en Juillet 1919. Sa proposition fut adoptée à l'unanimité par le Conseil et l'Assemblée générale, y compris les représentants de l'Italie.

La Commision des Finances avait en même temps proposé à la Conférence de Copenhague une atténuation dans le paiement des cotisations pour les pays à change défavorisé. Cette deuxième proposition fut repoussée au Conseil par 35 voix contre 16 et les décisions du Conseil furent adoptées à l'unanimité par l'Assemblée générale.

Les décisions prises par la Conférence de Copenhague à la suite de l'envoi préalable, à tous les organismes officiels adhérents, du projet de la commission des finances, sont donc applicables.

Cependant, comme le demande M. F. Giordani, les représentants de l'Italie pourront faire toute proposition qu'ils jugeront utile, lorsque viendra en discussion le nouveau projet de Statuts.

M. le Président donne lecture de la motion qu'il a été décidé, à Copenhague, de faire examiner par la présente Conférence :

« L'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée *émet le vœu que le* Conseil International de Recherches *modifie ses Statuts, de telle manière que chaque pays qui entre dans la Société des Nations puisse éventuellement être admis dans les* Unions *affiliées au* Conseil International de Recherches ».

M. E. Biilmann déclare qu'il a reçu de ses collègues danois le mandat de demander que toutes les Nations puissent entrer à l'*Union*, même sans faire partie de la Société des Nations.

M. Ch. Moureu fait remarquer que toutes les délégations, en particulier la Belgique, ne sont pas présentes à la réunion du Conseil. Il demande que l'examen de la question soit renvoyé à la réunion du Conseil du Jeudi 24 Juin.

M. J.-F. Norris appuie la proposition de M. E. Biilmann.

M. E. Moles demande s'il y a une corrélation entre cette motion et les modifications des Statuts.

M. le Président répond négativement. Il est possible d'adopter cette motion sans modifier les Statuts de l'*Union*.

M. H. Kruyt est d'accord avec M. E. Biilmann. Mais il pense qu'il faut retenir la demande de M. Ch. Moureu tendant à faire examiner la question à une prochaine séance pour permettre aux délégations absentes de donner leur avis.

Il est décidé que la motion inscrite à l'ordre du jour sera examinée à une prochaine séance.

CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE

M. le Président donne connaissance au Conseil des vœux émis par l'Espagne et la Tchécoslovaquie au sujet de l'organisation d'un Congrès International de Chimie Pure et Appliquée. Ces pays voudraient faire mettre en pratique l'article 22 du réglement intérieur qui prévoit la transformation, tous les trois ans, de la Conférence Internationale en Congrès.

M. E. Moles expose que ce Congrès présenterait un plus grand intérêt que les Conférences actuelles, car il pourrait y avoir à l'ordre du jour un plus grand nombre de communications scientifiques.

M. le Président lui répond que le Bureau de l'*Union* a examiné la question. L'organisation d'un Congrès International est, avant tout, une question financière. Il pense qu'à l'heure présente aucun pays ne serait décidé à faire des dépenses aussi fortes que celles nécessitées pour la préparation d'un Congrès international analogue à ceux d'avant-guerre.

Le Bureau de l'*Union* estime que, dans les conditions économiques actuelles, il est impossible de réunir un Congrès International qui grouperait plusieurs milliers de congressistes.

Le Conseil examine ensuite la demande de la Belgique relative à l'étude de la Conservation des Papiers et Encres des Archives.

Sur la proposition du Bureau, il décide de renvoyer cette question à la Section Cellulose et Papier du Comité Consultatif International, qui semble qualifiée pour l'examiner.

La séance est levée à 17 heures.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE

Lundi 22 Juin à 17 heures

La séance est ouverte à 17 heures sous la présidence de Sir William POPE, président de l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée,* professeur à l'Université de Cambridge.

Sont présents les délégués des pays suivants : Argentine, Australie, Belgique, Chili, Danemark, Espagne, Esthonie, Etats-Unis, France, Grande-Bretagne, Grèce, Italie, Japon, Pays-Bas, Pologne, Roumanie, Royaume des Serbes, Croates et Slovènes, Tchécoslovaquie.

M. le Président annonce que la Lettonie a été admise à l'unanimité au nombre des membres de l'*Union.*

RAPPORT SUR LA GESTION DU CONSEIL

M. le Président donne connaissance à l'Assemblée générale de son rapport sur la gestion du Conseil.

Ce rapport est adopté à l'unanimité.

RAPPORT SUR LA SITUATION FINANCIÈRE

En l'absence de M. Umberto POMILIO, président de la Commission des Finances, le secrétaire général donne connaissance à l'Assemblée générale des comptes de l'exercice clos et du projet de budget pour l'année 1925.

Les comptes de l'année 1924 et le projet de budget pour 1925 sont adoptés à l'unanimité par l'Assemblée générale.

RÉPARTITION DU TRAVAIL ENTRE LES COMMISSIONS

M. le Président donne lecture du programme de travail de la Conférence.

M. le Secrétaire général désigne aux délégués les salles dans lesquels ils siégeront.

M. le Président demande aux délégations de choisir des représentants qui, pendant la durée de la Conférence, siègeront dans les Commissions en remplacement des membres titulaires absents.

Réforme de la nomenclature de chimie biologique

Sont présents à la Conférence :

MEMBRES DE LA COMMISSION INTERNATIONALE : *Danemark :* M. Orla JENSEN ; *Tchécoslovaquie :* M. E. VOTOČEK.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Argentine :* M. J. GATTI ; *Espagne :* M. O. FERNANDEZ, M. J. GIRAL ; *États-Unis :* M. J.-F. NORRIS, M. A. SEIDELL ; *France :* M. M. BRIDEL ; *Grande-Bretagne :* M. J.-C. DRUMMOND ; *Pologne :* M. J. BIELECKI, M. C. FUNK ; *Roumanie :* M. A. CRAIFELEANU ; M. R. VLADESCU, M. I. VINTILESCU ; *Royaume des Serbes, Croates et Slovènes:* M. V. BRUNETTI ; *Tchécoslovaquie :* M. V. VESELY.

Bureau des Étalons physico-chimiques

Sont présents à la Conférence :

Membres de la Commission Internationale : *Danemark :* M. N. Bjerrum ; *Espagne :* M. E. Moles ; *France :* M. C. Matignon ; *Japon :* M. M. Katayama ; *Pologne :* M. W. Swietoslawski ; *Roumanie :* M. St. Bogdan.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Belgique :* M. F. Swarts ; *États-Unis :* M. Ch. P. Smyth ; *Tchécoslovaquie :* M. V. Vesely.

Produits purs pour recherches (réactifs analytiques)

Sont présents à la Conférence :

Membres de la Commission Internationale : *Belgique :* M. M. Huybrechts ; *France :* M. A. Kling ; *Italie :* Mme M. Bakunin.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Danemark :* Mlle K. Thaulow ; *Espagne :* M. J. Giral ; *États-Unis :* Mme E. P. Carr ; *Roumanie :* M. C. Collo ; *Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :* M. V. Njegovan ; *Tchécoslovaquie :* M. V. Vesely.

Établissement d'un Étalon thermo-chimique

Sont présents à la Conférence :

Membres de la Commission Internationale : *France :* M. C. Matignon ; *Pologne :* M. W. Swietoslawski.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence les membres titulaires absents : *Esthonie :* M. F. Dreyer ; *Japon :* M. M. Katayama ; *Roumanie :* M. St. Bogdan ; *Tchécoslovaquie :* M. V. Vesely.

Tables de constantes

Sont présents à la Conférence :

Membres de la Commission Internationale : *Belgique :* M. F. Swarts ; *Espagne :* M. E. Moles ; *Esthonie :* M. F. Dreyer.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Danemark :* M. N. Bjerrum ; *États-Unis :* M. A.-M. Patterson ; *Pologne :* M. W. Swietoslawski ; *Roumanie :* M. P. Bogdan.

Combustibles solides

Sont présents à la Conférence :

Membres de la Commission Internationale : *Belgique :* M. M. Huybrechts ; *France :* M. R. Etienne ; *Pologne :* M. I. Zawadzki ; *Roumanie :* M. G. Gané ; *Tchécoslovaquie :* M. J. Kavan.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Espagne :* M. A. Mora ; *États-Unis :* M. J.-B. Ekeley ; *France :* M. A. Kling ; *Italie :* M. E. Cantimorri ; *Roumanie :* M. Vasiliu ; *Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :* M. Todorovits.

Combustibles liquides

Sont présents à la Conférence :

Membres de la Commission Internationale : *Roumanie :* M. G. Gané ; *Tchécoslovaquie :* M. J. Kavan.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Espagne :* M. A. MORA ; *États-Unis :* M. G.-L. WENDT ; *France :* M. R. ETIENNE ; *Italie :* M. E. CANTIMORRI, M. PARODI-DELFINO, M. R. NASINI ; *Pologne :* M. I. ZAWADZKI ; *Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :* M. TODOROVITS.

Produits céramiques

Sont présents à la Conférence :

MEMBRES DE LA COMMISSION INTERNATIONALE : *France :* M. A. GRANGER ; *Roumanie :* M. G. CAPSA ; *Tchécoslovaquie :* M. J. BARTA.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *États-Unis :* M. Ch.-L. PARSONS ; *Italie :* M. N. PARRAVANO ; *Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :* M. D. TOMITCH.

Bromatologie

Est présent à la Conférence :

MEMBRE DE LA COMMISSION INTERNATIONALE : *Danemark :* M. Orla JENSEN.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Espagne :* M. J. GIRAL ; *États-Unis :* M. J.-F. NORRIS ; *France :* M. Ch. LORMAND ; *Grande-Bretagne :* M. J.-C. DRUMMOND ; *Italie :* M. F. GIORDANI ; M. R. NASINI ; *Pologne :* M. J. BIELECKI, M. L. MARCHLEWSKI ; *Roumanie :* M. J. VINTILESCU ; *Royaume des Serbes, Croates et Slovènes :* M. V. BRUNETTI.

Propriété scientifique et industrielle

Est présent à la Conférence :

MEMBRE DE LA COMMISSION INTERNATIONALE : *Danemark :* M. Kai WARMING.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Argentine :* M. J. GATTI ; *Espagne :* M. E. MOLES ; *États-Unis :* M. J.-F. NORRIS ; *France :* M. V. GRIGNARD ; *Italie* : M. R. NASINI ; *Tchécoslovaquie :* M. VANEČEK.

Hygiène industrielle

Sont présents à la Conférence :

MEMBRE DE LA COMMISSION INTERNATIONALE : *Danemark :* M. Kai WARMING ; *Espagne :* M. O. FERNÁNDEZ ; *France :* M. Ch. LORMAND.

Sont désignés pour remplacer, pendant la durée de la Conférence, les membres titulaires absents : *Belgique :* M. E. BOURGEOIS ; *États-Unis :* M. E. BARTOW ; *Italie :* M. E. CANTIMORRI ; *Tchécoslovaquie :* M. J. KAVAN.

La séance est levée à 18 heures.

RÉUNION DU CONSEIL

Mercredi 24 Juin à 10 heures

La séance est ouverte à 10 heures sous la présidence de Sir William Pope, président de l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée,* professeur de Chimie à l'Université de Cambridge.

Sont présents les délégués des divers pays représentés à la Conférence.

Cette réunion du Conseil est entièrement consacrée à l'examen de la motion relative aux modifications des Statuts du Conseil International de Recherches, tendant à permettre l'entrée de tous les pays dans les diverses *Unions.*

M. le Président rappelle qu'il avait été décidé, à Copenhague, d'inscrire à l'ordre du jour de la présente Conférence, le vote sur la motion suivante : « L'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée* émet le vœu que le Conseil International de Recherches modifie ses Statuts, de telle manière que chaque pays qui entre dans la Société des Nations puisse éventuellement être admis dans les *Unions* affiliées au Conseil International de Recherches ».

M. le Secrétaire général rappelle la discussion qui a eu lieu au cours de la dernière séance du Conseil, le lundi 22 Juin, à 15 h. 30.

M. Swarts, qui n'était pas présent à cette réunion, demande quelques explications complémentaires.

M. E. Biilmann considère qu'il vaudrait mieux supprimer dans la motion les mots : « qui entre dans la Société des Nations ». Il est, en effet, d'avis, ainsi qu'un grand nombre de ses collègues, de laisser la porte de l'*Union* ouverte à toutes les Nations qui désirent y entrer.

Il voudrait voir le Conseil se prononcer sur sa demande.

M. Marchlewski pense que l'on ne doit pas changer la motion que l'on a décidé, à l'unanimité, d'inscrire à l'ordre du jour de cette Conférence.

M. Charles Moureu rappelle qu'aux termes des Statuts du Conseil International de Recherches, la porte de l'*Union* est actuellement fermée à certains pays. Le vote de la motion constituerait un grand progrès puisqu'il leur permettrait, dès leur entrée dans la Société des Nations, de se faire admettre à l'*Union.*

M. H. Kruyt souligne que la suppression demandée par M. E. Biilmann a pour but de séparer la science de la politique. Il appuie la proposition de M. E. Biilmann.

M. Ch. L. Parsons considère qu'il n'est pas toujours possible de séparer la science de la politique ; il est d'avis d'accepter la motion originale inscrite à l'ordre du jour.

M. F. Swarts annonce qu'il a reçu mandat de déclarer que le moment n'est pas encore venu de modifier l'article 2 des Statuts du Conseil International de Recherches.

M. D. Tomitch déclare que les délégués de son pays sont dans la même situation que la Belgique.

M. Votoček déclare également que la Tchécoslovaquie adopte la même attitude.

M. J.-F. Norris demande une suspension de séance.

La séance est suspendue dix minutes pour permettre aux chefs de délégations de s'entretenir avec leurs compatriotes.

A la reprise de la séance, M. le Président expose les trois tendances en présence :

La première est contre toute modification des Statuts du Conseil International de Recherches ;

La seconde est pour l'adoption de la motion inscrite à l'ordre du jour ;

La troisième est pour l'adoption de cette motion, mais avec la suppression proposée par M. E. BIILMANN.

M. le Président met aux voix la question suivante :

Y a-t-il lieu de reviser les Statuts du Conseil International de Recherches ?

Les votes émis se décomposent ainsi :

44 voix affirmatives ; 11 voix négatives.

Voix affirmatives : Australie, 1 ; Danemark, 1 ; Espagne, 4 ; Esthonie, 1 ; États-Unis, 6 ; France, 6 ; Grande-Bretagne, 6 ; Grèce, 1 ; Italie, 6 ; Japon, 6 ; Pays-Bas, 2 ; Roumanie, 4.

Voix négatives : Belgique, 2 ; Pologne, 3 ; Royaume des Serbes, Croates et Slovènes, 3 ; Tchécoslovaquie, 3.

M. E. BIILMANN retire, pour faciliter l'accord, l'amendement qu'il avait déposé et propose d'adopter la motion inscrite à l'ordre du jour.

M. le Président met donc aux voix la motion inscrite à l'ordre du jour :

« L'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée* émet le vœu que le Conseil International de recherches modifie ses Statuts de telle manière que chaque pays qui entre dans la Société des Nations puisse éventuellement être admis dans les *Unions* affiliées au Conseil International de Recherches ».

La motion est adoptée à l'unanimité.

M. J.-F. NORRIS explique son vote ; il est d'avis que la modification proposée par M. BIILMANN est désirable ; mais pour éviter toute discussion à la réunion du CONSEIL INTERNATIONAL DE RECHERCHES, qui aura lieu, à Bruxelles, la délégation américaine a voté en faveur de la motion originale.

M. F. GIORDANI annonce que la délégation italienne a accepté avec plaisir la décision de M. E. BIILMANN, inspirée par le désir d'éviter toute division ; elle conserve le même point de vue qui l'a guidée pour l'approbation du vœu émis l'année dernière. En cette occasion, elle n'a été nullement guidée par des considérations politiques et elle est heureuse aujourd'hui de maintenir son vote de l'année dernière.

La séance est levée à 11 heures.

RÉUNION DU CONSEIL

Mercredi 24 Juin à 15 h. 30

La séance est ouverte à 15 h. 30 sous la présidence de Sir William Pope, président de l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée,* professeur de Chimie à l'Université de Cambridge.

Sont présents les délégués des divers pays représentés à la Conférence.

L'ordre du jour appelle l'examen des questions suivantes :

Vœux des Commissions ;

Choix du siège de la septième Conférence ;

Nomination des Commissions permanentes pour la période 1925-1928 ;

Election du bureau.

Le Conseil entend les rapports présentés par les diverses Commissions de l'*Union* :

RÉFORME DE LA NOMENCLATURE DE CHIMIE BIOLOGIQUE

La Commission s'est réunie sous la présidence de M. E. Votoček et a continué la discussion du rapport de M. G. Bertrand.

Assistaient aux réunions : MM. J. Bielecki, M. Bridel, V. Brunetti, A. Craifeleanu, J.-C. Drummond, O. Fernandez, C. Funk, J. Gatti, J. Giral, Orla Jensen, J.-F. Norris, A. Seidell, V. Vesely, R. Vladescu, J. Vintilescu, E. Votoček.

Les résultats des délibérations de la Commission sont les suivants :

1° Le nom de *glucoside* est proposé pour désigner les glucides donnant par hydrolyse complète un ou plusieurs glucoses accompagnés ou non d'autres substances ;

2° Le groupe des *glucosides* est divisé en *hologlucosides* et *hétéroglucosides* ;

3° Les *hologlucosides* désignent les *glucosides* donnant par hydrolyse uniquement des glucoses. — Ce nouveau terme est synonyme du terme actuel *saccharide* ;

4° Les *hétéroglucosides* désignent les *glucosides* donnant par hydrolyse un ou plusieurs glucoses accompagnés d'autres substances non glucidiques ;

5° Les *hologlucosides* sont divisés en di, tri, tétra, polyglucosides, suivant le nombre des glucoses qu'ils fournissent à l'hydrolyse ;

6° L'étude de la classification des protides est reportée à la septième Conférence, où l'on prendra comme base de la discussion la classification anglo-américaine, qui a été déjà étudiée très soigneusement.

Les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité par le Conseil.

Les rapports des Commissions du Bureau des Étalons Physico-chimiques et d'Établissement d'un étalon thermo-chimique n'étant pas encore déposés, le Conseil passe à l'examen des rapports des autres Commissions réunies à Bucarest.

PRODUITS PURS POUR RECHERCHES (réactifs analytiques)

La Commission s'est réunie sous la présidence de M. A. Kling.

Assistaient aux réunions : M. Huybrechts, Mme M. Bakunin, Mme E.-P. Carr, MM. C. Collo, J. Giral, M. Huybrechts, V. Njegovan, Mlle K. Thaulow, M. V. Vesely.

La Commission, après avoir pris connaissance du rapport général de son président, estima que l'esprit dans lequel a été établie la première partie du codex des produits purs pour recherches (réactifs analytiques) correspond bien aux *desiderata* formulés par elle à Copenhague. Néanmoins, eu égard au peu

de temps dont les délégués ont pu disposer pour étudier les rapports présentés et ses annexes, elle décida que dans le courant de l'année 1926 la première partie du codex des réactifs fera l'objet d'une étude critique de détail par les intéressés qui transmettront leurs observations au président de la Commission, ce qui permettra d'accepter définitivement, à la prochaine Conférence, cette première partie.

Le président de la Commission fut chargé de faire préparer par les soins des différents délégués une deuxième partie du codex, établie avec la même méthode de travail que celle qui a présidé à l'établissement de la première.

La Commission émit, à l'unanimité, le vœu qu'une fois le codex fixé pour les principaux réactifs, la Commission soit chargée également de la revision des méthodes d'analyse appliquées aux produits minéraux industriels faisant l'objet des transactions les plus importantes.

Après avoir examiné la proposition de M. Šetlik, tendant à faire étudier et fixer les normes des produits chimiques industriels, la Commission pria l'auteur de bien vouloir en saisir ses différents membres, dans un rapport détaillé, afin qu'une décision suffisamment étudiée puisse intervenir à la prochaine Conférence.

Les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité par le Conseil.

TABLES DE CONSTANTES

La Commission s'est réunie sous la présidence de M. F. Swarts.

Assistaient aux réunions : MM. N. Bjerrum, P. Bogdan, F. Dreyer, E. Moles, A. Patterson, W. Swietoslawski.

La Commission ayant pris connaissance du rapport très documenté de M. Charles Marie, secrétaire de la Commission permanente, l'approuva sans restrictions. Elle tint à féliciter M. Marie pour la manière heureuse dont il est parvenu à surmonter les difficultés inhérentes à la réalisation de l'œuvre magistrale, à laquelle il s'est dévoué avec un zèle et une abnégation dont on ne saurait trop le remercier.

La Commission soumet au Conseil les décisions suivantes :

a) L'Union prend acte des nouveaux progrès réalisés par le fonds international pour la publication des Tables de Constantes. Elle considère en particulier comme très important le caractère officiel des adhésions des Gouvernements chilien, japonais et suisse et l'inscription dans les budgets de ces pays des cotisations correspondantes.

b) L'Union estime qu'il serait extrêmement désirable de donner au Comité des Tables annuelles le maximum de sécurité. — La solution idéale serait que les adhésions de tous les pays fussent données sous une forme officielle. L'Union rappelle, à cette occasion, que l'existence du Comité a été reconnue officiellement en 1909. La création du Comité par le Congrès International de Chimie pure et appliquée, réuni à Londres à cette époque, a été, en effet, notifiée par le Gouvernement anglais à tous les pays représentés au Congrès.

c) L'Union demande, par suite, au Conseil International de Recherches de provoquer la réunion d'une Conférence Internationale dans laquelle un statut définitif du Comité des Tables annuelles serait établi et les adhésions au fonds international officiellement enregistrées.

La Commission émet le vœu que le texte adopté par l'Union soit transmis au Conseil International de Recherches dans le plus bref délai possible, afin qu'il puisse l'examiner, dès sa réunion du 7 Juillet prochain.

En ce qui concerne cette dernière proposition de la Commission Internationale des Tables de Constantes, le secrétaire général fait remarquer que la Conférence Internationale pour la Documentation doit être convoquée bientôt et qu'il serait opportun, pour arriver à une coordination des efforts, d'attendre ses résultats avant de réunir une autre Conférence Internationale.

Sous cette réserve, les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité.

COMBUSTIBLES SOLIDES

La Commission s'est réunie sous la présidence de M. Huybrechts.

Assistaient aux réunions : MM. E. Cantimorri, John-B. Ekeley, G. Gané, J. Kavan, A. Kling, A. Mora, Todorovits, Vasiliu, I. Zawadzki.

M. Huybrechts fit un compte rendu de l'activité de la Commission, en résumant les rapports envoyés par les délégués de Belgique, du Chili, du Japon, de Pologne, de Roumanie. Après un échange d'observations, la Commission émit les vœux suivants :

1° La Commission, heureuse de constater l'importance du travail de documentation très intéressant

effectué par son rapporteur, M. Huybrechts, souhaite que, dans le courant de l'année qui va suivre, des compléments éventuels de cette documentation soient présentés au rapporteur qui les adjoindra à un rapport d'ensemble devant être préparé pour la prochaine Conférence.

2° La Commission, désirant poursuivre l'exécution du programme élaboré à Copenhague, considérant que l'étude commencée par le rapporteur relativement au dosage de l'humidité dans les charbons représente bien dans son esprit ce qu'elle désire, souhaite qu'un travail analogue soit entrepris dans les différents pays et que les résultats fassent l'objet d'un rapport qui sera présenté à la prochaine Conférence.

3° Il est hautement désirable que les membres délégués à la Commission le soient d'une manière permanente pour pouvoir être prévenus suffisamment à l'avance de l'état des questions qui doivent être traitées aux Conférences ultérieures et apporter à leur discussion toute la documentation nécessaire.

Les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité par le Conseil.

COMBUSTIBLES LIQUIDES

La Commission s'est réunie sous la présidence de M. G. Gané.

Assistaient aux réunions : MM. E. Cantimorri, R. Etienne, J. Kavan, A. Mora, R. Nasini, Parodi-Delfino, Schmeidler, Todorovits, G. L. Wendt, I. Zawadzki.

La Commission examina le vœu présenté l'année dernière à Copenhague au sujet de la classification des Combustibles liquides en différents groupes caractérisés par deux propriétés au moins. Elle se rallia, à l'unanimité, au projet de classification présenté par M. Gané et demanda aux délégués des différents pays de présenter pour 1926 leurs observations de détail sur les limites proposées par M. Gané pour chaque catégorie.

En ce qui concerne la classification des Combustibles liquides d'après leur utilisation, la Commission reconnut le grand intérêt que présenterait une classification ainsi établie ; mais en raison des difficultés pratiques de réalisation, elle estima qu'il serait désirable, avant de se prononcer définitivement, d'examiner un projet concret.

La Commission demanda à M. Gané de bien vouloir se charger, pour la réunion prochaine, du rapport général, tant sur la question de la nomenclature, que sur la question des méthodes d'analyse.

Les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité par le Conseil.

PRODUITS CÉRAMIQUES

La Commission s'est réunie sous la présidence de M. G. Capsa.

Assistaient aux réunions : MM. J. Barta, A. Granger, Ch. L. Parsons, N. Parravano, D. Tomitch.

La Commission des Produits céramiques décida de faire imprimer et distribuer le rapport de M. Granger sur l'analyse chimique et rationnelle des matières argileuses, qui exprime de la manière la plus complète l'opinion scientifique de la Commission. En ce qui concerne la technique à suivre, la Commission demande également l'impression du rapport présenté par M. C. Capsa. M. Barta présentera une description détaillée de la méthode dont il a communiqué le principe.

MM. Barta et Granger remirent chacun un rapport sur la situation de l'industrie céramique en Tchécoslovaquie et en France, répondant ainsi au vœu exprimé l'an dernier à la Conférence de Copenhague.

La *Société Céramique Tchécoslovaque* a fait parvenir à la Commission deux autres rapports : l'un ayant trait à l'emploi du kaolin de Sedlice comme matière kaolinique étalon ; l'autre concernant l'établissement d'une carte des matières premières d'ordre céramique en Tchécoslovaquie. La Commission fut d'avis de les faire publier.

La Commission mit à l'ordre du jour de la prochaine Conférence l'adoption d'une méthode standard pour l'analyse chimique des matières premières et spécialement des argiles.

Elle accepta la proposition de l'examen d'une méthode de nomenclature des produits céramiques proposée par la *Société Céramique Tchécoslovaque*.

Les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité par le Conseil.

BROMATOLOGIE

La Commission s'est réunie sous la présidence de M. Orla Jensen.

Assistaient aux réunions : MM. J. Bielecki, V. Brunetti, J.-C. Drummond, F. Giordani, J. Giral, Ch. Lormand, M. Marchlewski, R. Nasini, J.-F. Norris, J. Vintilescu.

La Commission termina ses travaux par cette conclusion :

Que l'étude des antiseptiques, autres que l'acide borique, qui ont été acceptés en principe, à savoir : acide benzoïque et ses sels, anhydride sulfureux et ses sels dérivés, soit continuée au point de vue des doses limites, de leur action sur les aliments et sur les vitamines, en vue de soumettre à la prochaine Conférence une étude complète pour décision.

La Commission, sur la demande de M. Orla Jensen, accepta, en principe, d'examiner aussi la question de l'utilisation des nitrates et émit le vœu que des recherches du même ordre soient faites pour ces produits et soumises à l'examen de la Commission.

Les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité par le Consil.

PROPRIÉTÉ SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE

La Commission s'est réunie successivement sous la présidence de M. V. Grignard et de M. Kai Warming.

Assistaient aux réunions : MM. J. Gatti, E. Moles, R. Nasini, J.-F. Norris, E. Vaneček.

La Commission constata qu'aucune opposition de principe n'existait entre les rapports déposés par MM. Donker-Duyvis, Hauser et Vondraček. Dans l'intérêt de son travail futur, elle émit le vœu que, pour la prochaine Conférence, chaque délégué effectue une enquête et rédige un rapport, aussi complet que possible, sur l'ensemble des efforts des organismes de son pays, ainsi que sur les publications concernant la protection de la propriété scientifique et industrielle.

Ce rapport devra être adressé en temps opportun au président de la Commission pour permettre la rédaction d'un rapport d'ensemble.

Les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité par le Conseil.

HYGIÈNE INDUSTRIELLE

La Commission s'est réunie sous la présidence de M. Ch. Lormand.

Assistaient aux réunions : MM. E. Bartow, E. Bourgeois, E. Cantimorri, O. Fernandez, J. Kavan, Kai Warming.

La Commission, après discussion des rapports présentés, décida, comme elle l'avait fait depuis trois ans, de communiquer ses travaux à la Société des Nations (Bureau du Travail).

La Commission insista auprès du chef de la délégation de chaque nation pour qu'un rapporteur soit désigné assez tôt et que les rapports soient envoyés avant le 1er Mai de chaque année. Lorsqu'une nation ne pourra fournir de rapport, elle devra aviser le Secrétariat général de l'Union avant cette date.

La Commission mit à l'ordre du jour de sa prochaine session l'épuration chimique et biologique des eaux résiduaires industrielles, ainsi que la répercussion que peuvent avoir les eaux résiduaires industrielles sur l'épuration biologique des eaux d'égouts.

Les conclusions de la Commission sont adoptées à l'unanimité par le Conseil.

CHOIX DU SIÈGE DE LA SEPTIÈME CONFÉRENCE

M. J.-F. Norris renouvelle, au nom du *National Research Council* des États-Unis, l'invitation faite précédemment de tenir la Conférence de 1926 à Washington.

L'*American Chemical Society* fêtera le cinquantième anniversaire de sa fondation et elle serait très heureuse d'accueillir les Européens qui voudront bien venir aux États-Unis pour assister à la Septième Conférence de l'*Union*.

M. A. Béhal est tout à fait d'avis que l'on doit accepter l'invitation américaine, mais il fait ressortir que le traitement des professeurs français ne leur permettra pas de faire le voyage. La *Fédération Nationale des Associations de Chimie de France* aura des difficultés à trouver des délégués.

M. J.-F. Norris annonce que le Comité d'Organisation de la Septième Conférence pourrait établir un forfait maximum d'environ 300 dollars pour le séjour et les excursions aux États-Unis. Ce forfait comprendrait tous les frais d'hôtel et de transport.

Il considère qu'avec le voyage en bateau un délégué européen ne dépensera pas plus de 600 à 800 dollars.

M. Marchlewski estime qu'il est très opportun qu'une réunion de l'*Union* ait lieu aux États-Unis pour établir un contact plus étroit avec les chimistes américains.

M. H. Kruyt considère, comme M. A. Béhal, qu'il sera très difficile pour les professeurs européens de se rendre à la Conférence.

M. F. Swarts souligne que les chimistes belges seront heureux d'établir une liaison avec les chimistes américains, mais que la question des frais de ce voyage est particulièrement importante.

M. Giordani souligne qu'en Italie, il faudra faire un effort financier considérable pour pouvoir envoyer une délégation à la Conférence de 1926.

M. E. Moles annonce que la délégation espagnole ne sera pas très nombreuse.

M. Ch. Moureu fait remarquer qu'il est intéressant et utile pour l'union d'aller aux États-Unis, mais il faudra se résigner à ne voir, à la Conférence, qu'un ou deux délégués de chaque pays. Les travaux de l'*Union* en souffriront certainement.

M. F. Swarts croit qu'au lieu de faire des réunions de Commissions, il vaudrait mieux augmenter le nombre des Conférences et donner ainsi à la session de Washington un caractère plus scientifique. Cette Conférence comprendrait surtout de grands débats d'ordre scientifique.

M. Ch. Moureu est du même avis que M. F. Swarts.

Le Conseil décide alors que la prochaine Conférence se tiendra en 1926 à Washington, au mois de Septembre ; mais l'éloignement des États-Unis pouvant empêcher un grand nombre de membres de Commissions de prendre part à la Conférence, le Conseil décide qu'aucune question nécessitant un vote ne sera inscrite à l'ordre du jour et que la Conférence consistera surtout en de grands débats d'ordre scientifique sur des questions d'actualité.

NOMINATION DES COMMISSIONS PERMANENTES POUR 1925-1928

Le Conseil procède au renouvellement des Commissions permanentes pour la période 1925-1928.

La Commission des Finances est constituée comme précédemment. Il en est de même de la Commission des Éléments Chimiques. Plusieurs délégués ayant proposé que M. E. Moles fasse partie de cette Commission, cette proposition est adoptée à l'unanimité.

Les membres des Comités de Travail de Réforme de la Nomenclature de Chimie Inorganique, de Chimie Organique et de Chimie Biologique sont nommés à nouveau pour la période de 1925-1928.

M. Clarence I. West n'ayant pas le temps de suivre les travaux du Comité restreint qui a été constitué à Copenhague pour la préparation de la Conférence Internationale de Documentation de Chimie, M. J. Bielecki, professeur de Chimie à l'École Polytechnique de Varsovie, est nommé à sa place.

La Commission d'Établissement d'un Étalon thermo-chimique et le Comité d'Étude des Symboles physico-chimiques sont également renouvelés pour la période 1925-1928.

Les organismes officiels adhérents à l'*Union* avaient été invités à désigner chacun un représentant pour siéger dans les Commissions de Réforme de la Nomenclature de Chimie Inorganique ; de Réforme de la Nomenclature de Chimie Organique ; de Réforme de la Nomenclature de Chimie Biologique ; de Documentation ; du Bureau des Étalons physico-chimiques ; des Produits purs pour Recherches (Réactifs analytiques) ; des Combustibles solides ; des Combustibles liquides et gazeux ; des Produits céramiques ; de Bromatologie ; de la Propriété scientifique et industrielle ; d'Hygiène industrielle. Le Conseil ratifie, à l'unanimité, les propositions faites par les organismes officiels adhérents à l'*Union*.

ÉLECTION DU BUREAU

Le Conseil procède ensuite à l'élection du Bureau pour la période 1925-1928.

Sont élus par acclamation :

Président : M. Ernst COHEN (Pays-Bas) ;

Vice-Présidents : MM. Gabriel BERTRAND (France) ; Stephen MINOVICI (Roumanie) ; Raffaele NASINI (Italie) ; James F. NORRIS (Etats-Unis) ; Amé PICTET (Suisse) ; Frédéric SWARTS (Belgique).

Secrétaire général : Jean GÉRARD (France).

M. GIORDANI invite, au nom du *Consiglio Nazionale di Chimica,* tous les pays à se faire représenter au Centenaire de Cannizzaro, qui aura lieu à Palerme vers le mois d'Avril 1926.

M. Ch. MOUREU invite également les Associations scientifiques et techniques à envoyer des délégués au Centenaire des découvertes de Chevreul sur les corps gras, qui aura lieu à Paris au mois d'Octobre.

M. le Président adresse, en terminant, au nom de tous les délégués étrangers, des remerciements chaleureux au Comité d'Organisation de la Sixième Conférence, à son Président, M. St. MINOVICI, à son secrétaire général, M. G. GANÉ et à tous leurs collaborateurs, en particulier à M. St. STOIKOVITZ, délégué aux Transports, et M. V. ZAHARESCU, délégué aux Excursions.

Il exprime la gratitude de l'*Union* à toutes les personnalités roumaines qui ont préparé l'accueil si cordial réservé aux délégations étrangères.

Il adresse également ses remerciements au secrétaire général de l'*Union,* M. Jean GÉRARD, pour la collaboration dévouée et désintéressée qu'il a apporté à l'*Union* depuis sa fondation.

La séance est levée à 17 heures.

RELATIONS ENTRE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES CORPS ET LEUR ACTION THÉRAPEUTIQUE

Par E. FOURNEAU.

Membre de l'Académie de Médecine.

GÉNÉRALITÉS

Quand on parle des relations entre la constitution chimique d'un corps et son action physiologique, on sous-entend naturellement une idée de prévision. Connaissant l'effet de quelques termes d'une série, on voudrait prévoir celui de n'importe quel autre terme. Cette interpolation a pu être parfois pratiquée dans la partie de la pharmacologie qui s'occupe plus spécialement des réactions de l'organisme normal vis-à-vis des substances étrangères. On sait que quelques séries sont déjà à peu près complètes et que l'action physiologique des termes non encore connus peut être encore mieux définie à l'avance que celle des propriétés physiques ou chimiques.

Je citerai les exemples des acides alcoylbarbituriques, des dérivés de la β-phényléthylamine, des anesthésiques locaux, etc.

Il n'en est pas de même quand il s'agit de la chimiothérapie proprement dite. C'est qu'ici le problème est bien plus compliqué. Il y a l'hôte qui réagit à sa manière, et il y a le commensal qui, non seulement a ses réactions propres, mais dont la localisation dans les organes est souvent capricieuse et qui est, par conséquent, de ce fait, plus ou moins accessible.

Les modifications chimiques, même les plus insignifiantes en apparence, apportées à des molécules actives, ont pour conséquences les changements les plus inattendus dans l'action thérapeutique.

Sera-t-il possible un jour d'établir des relations ou, au contraire, échapperont-elles toujours aux prévisions ? On ne saurait le dire actuellement.

Il ne peut donc être question ici que d'exposer des faits et d'établir un état des recherches effectuées au cours des années qui ont suivi les premiers travaux d'Ehrlich. Sans doute cet examen conduira-t-il à la conclusion qu'il faut se garder de formuler des règles et presque des hypothèses et que, dans tous les cas, on doit prendre soin — si l'on veut à tout prix, par une tendance naturelle de son esprit, établir quelques principes — de choisir le moment où l'on n'a à sa disposition qu'un nombre restreint de faits. On s'exposerait, autrement, à des désillusions.

Plus précisément, il semble que, dans tout le domaine de la chimiothérapie, il n'y a que des cas particuliers.

Il ne faudrait pas cependant tirer de ce qui précède des conclusions pessimistes. La chimiothérapie vient à peine de quitter son berceau. Disons donc simplement que le nombre des faits n'est pas suffisant pour rendre possibles ces interpolations dont nous parlions tout à l'heure. Tâchons d'en accumuler de nouveaux sans nous lasser et bâtissons pour ceux qui viendront après nous.

Quand on examine les progrès accomplis dans ces derniers temps, une grande division s'impose tout de suite à l'esprit quant aux agents infectieux. Les uns, en effet, appartiennent au règne végétal : ce sont les bactéries ; les autres au règne animal : ce sont les protozoaires dont font partie les trypanosomes, les amibes, etc.

Dans le premier groupe, les résultats obtenus ne sont pas brillants. En fait, on ne connaît pas une seule maladie microbienne guérissable par les agents chimiques, du moins d'une manière indiscutable. Il n'en est pas de même dans le domaine des protozoaires, et la plupart des maladies provoquées par ces parasites sont, au contraire, influencées dans une très large mesure par les médicaments chimiques. Dans des cas très nombreux, et surtout si on intervient à temps, on observe des guérisons définitives.

Entre les protozoaires et les bactéries se trouvent les spirilles, qui touchent à la fois au règne végétal et au règne animal, mais qui peuvent cependant être rattachés de préférence à ce dernier, tant à cause de certains caractères biologiques que surtout par le fait qu'ils sont très influencés par les médicaments.

Qu'il s'agisse des infections bactériennes ou des infections à protozoaires, les méthodes de la chimiothérapie sont, à peu de chose près, les mêmes. Dans le premier cas, la possibilité de cultiver les microbes dans des milieux appropriés, de repiquer les cultures, de compter les colonies, etc., devrait permettre de se faire une opinion assez précise sur la valeur comparée des antiseptiques. Mais, malheureusement, les parasites atteints *in vitro* par une substance déterminée échappent *in vivo* à son action, même quand on a pu en introduire dans la circulation la quantité suffisante pour les tuer sûrement, si on opérait sur le sang isolé. Cela tient évidemment, d'une part, à ce que l'antiseptique est arrêté dans son passage par toutes sortes d'éléments, figurés ou non, et que, d'autre part, ne fût-il pas arrêté, il n'arrive pas jusqu'au parasite, logé dans des tissus mal irrigués, ou qu'enfin il n'y arrive que déjà transformé.

Aussi les déceptions sont nombreuses quand on passe du tube à essais à l'animal ; elles sont même la règle. Par contre, si on se place au point de vue particulier des relations entre la constitution chimique et l'action antiseptique, les résultats obtenus *in vitro* sont, comme il a été dit, assez précis.

Quand il s'agit des protozoaires, les cultures sont difficiles à faire et à conserver. Aussi, si on veut se rendre compte de l'action *in vitro*, on sacrifie l'animal infecté, on recueille son sang, on le dilue dans du sérum physiologique et on introduit dans les dilutions le médicament à essayer. La disparition des mouvements, les modifications morphologiques, l'atténuation partielle ou totale de la virulence, fournissent quelques renseignements, mais sans grande valeur.

C'est qu'en effet, les médicaments actifs sur les protozoaires *in vivo* le sont souvent très peu *in vitro*. Il faut donc admettre qu'ils se transforment dans l'organisme, peut-être même dans le corps du parasite, en une substance active. Ce fait a surtout été mis en évidence par Ehrlich et par Levaditi ; ce dernier a montré que le foie est un organe de transformation particulièrement efficace aussi bien pour les dérivés arsenicaux que pour les dérivés bismuthiques.

Sauf dans des cas particuliers, les autres méthodes d'investigation sont toujours les mêmes, On détermine d'abord avec soin sur l'animal la dose maxima du médicament qu'il peut supporter sans être tué, ou mieux sans symptômes trop graves d'intoxication (apparition de troubles choréiques chez les souris, par exemple), puis on injecte sous la peau, dans le péritoine, dans les veines, soit une culture pure, soit le sang de l'animal infecté. Ou bien alors on injecte en même temps l'antiseptique à essayer ; ou bien on attend que l'infection soit bien déclarée ; ou bien, quand on veut étudier l'action préventive du médicament, on injecte ce dernier avant les parasites.

La voie d'introduction des substances chimiques est, du reste, variable. Autrefois, on avait recours exclusivement à la voie digestive (lavements, voie buccale), puis on a employé surtout les injections. Maintenant, on a tendance à revenir à la voie buccale.

On doit s'arranger pour n'injecter que des parasites d'une virulence bien définie, à évolution régulière, courte si possible ; c'est souvent difficile avec les bactéries ; les variétés de streptocoques, par exemple, sont innombrables. On réussit beaucoup mieux avec les trypanosomes. L'agent infectieux du nagana (*Tr. Brucei*) qui est très employé dans les laboratoires, tue les souris en trois jours ; l'évolution de la maladie est régulière, le nombre des trypanosomes augmente sans arrêt jusqu'à la fin et l'action des médicaments peut être très facilement perçue. Aussi, les trypanosomiases ont-elles assuré le triomphe de la chimiothérapie.

Nous allons maintenant examiner successivement les principaux domaines où la chimiothérapie s'est exercée et où, tout au moins, le nombre des expériences faites permet quelques comparaisons. Nous commencerons par la chromothérapie des maladies bactériennes.

I. — MALADIES BACTÉRIENNES

Action des matières colorantes

Certaines matières colorantes ont un pouvoir bactéricide considérable. Les dérivés de l'acridine sont particulièrement actifs ; cependant il est certain que beaucoup d'autres fourniraient des résultats aussi bons, sinon supérieurs, si on les étudiait avec soin. Mais l'étude d'une seule couleur est extrêmement longue et délicate car elle devrait porter sur toutes les bactéries pathogènes connues : la spécificité des nouveaux antiseptiques est tellement grande que l'on risquerait, autrement, de tenir en dehors des expériences la seule maladie susceptible d'être guérie. On conçoit que dans ces conditions le travail suive un cours très long. En somme, on peut poursuivre des investigations en étendue ou en profondeur, examiner l'action de toute une série de matières colorantes de la même famille sur une espèce bactérienne déterminée, ou bien l'action d'une seule matière colorante sur plusieurs espèces microbiennes. Ce qu'il faut éviter, c'est d'éparpiller ses efforts dans toutes les directions à la fois.

C'est à Billroth (1883) qu'on doit les premières études systématiques sur les antiseptiques colorants ; il a surtout préconisé le *pyoctanin bleu* en solution à 1/1000 comme touchant les bacilles sans avoir la moindre action sur les tissus.

Au sujet de la priorité des recherches, Behring dit que, déjà plusieurs années auparavant, Koch lui avait signalé l'action antiseptique des dérivés de l'aniline.

Beck, en 1889, montra que le *violet de méthyle,* même en solution très diluée, empêche le développement des cultures de staphylocoques.

Un peu plus tard, Stilling a étudié l'action antiseptique d'un certain nombre de matières colorantes dans l'organisme vivant. Le pyoctanin jaune (auramine) n'est pas un puissant antiseptique, mais il est très soluble dans l'eau, très diffusible et, pour quelques infections, il est supérieur aux antiseptiques les plus efficaces. Stilling constate aussi que tous les méthylviolets du commerce n'ont pas la même action. En principe, le violet de méthyle est la penta-méthyl-p-rosaniline, mais en fait c'est un mélange de tètra, de penta et d'hexaméthylrosaniline. Le corps le plus actif est constitué par un mélange d'hexa et de penta qui a été spécialisé sous le nom de *pyoktanin cœruleum.*

(Il est vraisemblable que beaucoup de recherches sur les matières colorantes ont porté sur des corps impurs.)

L'*auramine est l'hexaméthyl-*p*-rosaniline.* Le dérivé hexaéthylé ou éthylpyoctanin est, d'après Stilling, plus actif. Il possède d'ailleurs un pouvoir colorant très intense qui persiste longtemps dans les tissus. Le développement du staphylocoque est complètement arrêté dans un bouillon qui en contient un trois millionième. Ce produit est employé en ophtalmologie.

Stilling est convaincu que dans le domaine des matières colorantes, on trouvera des antiseptiques extrêmement puissants.

La *trypaflavine,* préparée par Benda à l'état de pureté, a été d'abord étudiée par Gonder

sur les trypanosomes dans le laboratoire d'Ehrlich. On la connaît encore sous le nom d'*acriflavine*. C'est le chlorhydrate de 3-6-diamino-10-méthylacridinium.

La *proflavine* est la 3-6-diaminoacridine (à l'état de sulfate).

L'emploi de l'*acriflavine*, de la *proflavine* et du *vert brillant* a surtout été répandu à la suite des travaux de Browning et de ses élèves. Ces auteurs ont apprécié le pouvoir antiseptique de la façon suivante. Le produit à examiner, dissous dans l'eau, est mélangé, en quantité ne dépassant pas 0 cm³ 1 à 1 cm³, avec des bouillons de culture préparés, d'une part, avec de l'eau peptonée à 0,7 % et, d'autre part, avec du sérum non dilué, additionnés l'un et l'autre de 0 cc. 1 d'une dilution à 1/20.000 d'une culture de 24 h. dans l'eau peptonée salée. Le contrôle est fait avec des bouillons identiques mais non additionnés d'antiseptiques. En général, une prise de la culture mise sur de l'agar donne environ 20-30 colonies. Les tubes sont placés à 37° et examinés après 24 h. ou 48 h. pour voir la concentration antiseptique qui tue les micro-organismes. Déjà le trouble de la culture indique la pullulation des germes. On procède également à des réensemencements.

La conclusion du travail, c'est que l'acriflavine et la proflavine ne sont pas atténuées par la présence de sérum. Comme l'une des substances est un ammonium quaternaire et l'autre un simple sel, l'influence de l'ammonium quaternaire n'apparaît pas ici distinctement. Le vert brillant, par contre, est très diminué par l'action du sérum, mais c'est un antiseptique extrêmement puissant et très utilisable (à la condition qu'on renouvelle souvent les pansements.)

Cette notion nouvelle, apportée par Browning, *de la différence de pouvoir bactéricide en présence ou en l'absence de sérum et surtout la découverte de substances agissant aussi bien, sinon mieux, dans les milieux organiques sont très importantes.*

D'autres essais (Browning, Gulbransen, Kennaway et Thornton) font apparaître, d'une façon très nette, l'influence du sérum sur le pouvoir antiseptique, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau suivant :

	Staphylocoques — Concentration antiseptique	
	Peptone	Sérum
Chloramine	1/2.000	1/250
$HgCl^2$	1/1 million.	1/10.000
Iode (en sol. dans KI)	1/10.000	1/700
Vert brillant	1/10 million.	1/30.000
Vert malachite	1/10 million.	1/40.000
Cristal violet	1/4 million.	1/400.000
Flavine	1/20.000	1/200.000

Les auteurs déterminent, en partant de ces chiffres, ce qu'ils appellent le « pouvoir antiseptique » qui est le rapport entre l'action antiseptique de la substance envisagée et celle de la chloramine en présence de sérum ; à cette dernière on donne le chiffre 1. Par exemple, la flavine, par rapport à la chloramine, a le pouvoir antiseptique 800.

Une contribution importante à la connaissance des relations entre l'action et la constitution des antiseptiques, a été apportée quelques années plus tard par Browning.

Il a étudié :

1° La substitution d'autres radicaux au méthyl du chlorométhylate du diaminoacridine ;

2° La substitution de groupes alcoylés dans la fonction aminée du diamino ;

3° La nature des groupes qui font disparaître ou diminuer le pouvoir antiseptique.

L'action antiseptique a été essayée sur le staphylocoque et sur le B. *coli* dans des solutions contenant 0,7 % de peptone et 0,7 % de chlorure de sodium, et aussi dans du sérum de bœuf chauffé à 55°.

Le chlorhydrate de quinoléine, la tètrahydroquinoléine, l'aminoquinoléine (ortho, meta,

para) ne stérilisent pas au-dessous de 1/200. Les chlorométhylates d'aminoquinoléine agissent mieux en milieu sérum. L'α-naphtoquinoléine est active à 1/10.000 dans le bouillon peptoné, mais l'action dans le sérum tombe à 1/1.000. L'isomère β-naphtoquinoléine agit à 1/1.000. Les chlorométhylates de ces deux bases sont plus actives dans le sérum. La diaminonaphtoquinoléine agit à environ 1/2.000, le chlorométhylate à 1/4.000 et l'action ne varie pas dans le sérum.

La dinaphto-imine est intéressante à deux points de vue. D'abord, elle a une spécificité très marquée qui varie de 1 à 400, suivant qu'on la fait agir sur le staphylocoque ou sur le coli-bacille, puis son action est très forte en milieu peptoné et très faible dans le sérum; ainsi on stérilise des cultures de staphylocoques à 1/2 million, en milieu aqueux et à 1/1.000 en présence de sérum.

L'o-aminopyridine n'est active qu'à 1/1.000, la méthylaminopyridine à 1/2.000 pour les staphylocoques (dans l'eau peptonée mais pas dans le sérum). Quant au coli, il n'est pas touché même à des dilutions à 1/1.000.

On ne peut donc établir aucune comparaison avec la diaminoacridine, qui a une action vraiment très forte.

Si, dans la diaminoacridine chlorométhylée, on remplace le méthyle par l'éthyle, le propyle, l'isoamyle, le phényle, le benzyle, l'action ne change pas. Si on remplace l'hydrogène de la fonction aminée par un alcoyle, on remarque que le tètraméthyle agit comme le diamino sur les staphylocoques ; il est inférieur sur le coli, aussi bien dans un milieu peptoné que dans le sérum. Le tètraéthyle est plus faible, mais son action est notablement diminuée en présence du sérum. Enfin, ces substances agissent très mal sur le coli.

L'acétylation des fonctions aminées fait disparaître presque complètement l'action antiseptique. Par contre, si la liaison du groupe acétyle est faite par le CH^2 (glycine), l'action n'est pas diminuée. C'est ainsi que la glycine correspondant à la diaminoacridine agit sur les staphylocoques au 1/200.000 dans le sérum et au 1/400.000 dans la peptone ; sur le coli, au 1/20.000 dans le sérum et au 1/400.000 dans la peptone. Par contre, le diacétyle n'agit pas, même à 1/200.000.

Dans un autre travail sur les propriétés antiseptiques des dérivés de l'*acridine* et de la *phénazine*, Browning, Cohen et Gulbransen ont étudié les dérivés suivants de l'acridine : diméthyl-, phényl-, diaminodiméthyl-, diaminodiméthylphényl-, aminométhylnapht-, aminométhylphényl-acridines ; de la phénazine : 2-3-diaminophénazine, diméthylamino-amino-sérum. méthylphénazine, diméthylaminométhylphénazin.

Pour chacune de ces bases, le chlorhydrate et le chlorométhylate ont été essayés sur le staphylocoque doré et le coli, soit en émulsion dans l'eau peptonée, soit en présence de sérum. Les résultats des expériences peuvent être résumés ainsi :

1° L'introduction de la fonction aminée augmente le pouvoir antiseptique parfois dans des proportions considérables (groupes de la diaminodiméthylacridine active à 1/400.000 et de la diméthylacridine active à 1/1.000 (staph.) ;

2° Les chlorométhylates sont beaucoup plus actifs que les chlorhydrates en présence du sérum.

Ex. : Aminométhylnaphtacridine HCl. . . . . 1/40.000 (staph.).
— CH^3Cl. . . . . . . 1/4.000.000 (staph.).

3° La persistance de l'action dans les milieux contenant du sérum semble être l'apanage des produits à fonctions aminées et surtout des ammoniums quaternaires

4° Les pouvoirs antiseptiques pour les staph. et le coli ne suivent pas toujours un cours parallèle. En général, le coli est beaucoup plus résistant.

Browning, Gulbransen et Kennaway, dans un autre travail, montrent que le pouvoir antiseptique est influencé par deux facteurs : la concentration en ions H du sérum et l'absence de réaction chimique ou physique entre les dérivés de l'acridine et les constituants

du sérum. Cela explique évidemment pourquoi les chlorométhylates, qui ne sont décomposés ni par les bases ni par les acides, conservent leur pouvoir antiseptique.

Il semble qu'une des conditions de l'action antiseptique *in vivo* sera justement l'absence de toute fonction ou groupement pouvant donner lieu à des combinaisons avec les éléments des tissus.

J. Mueller, un des premiers qui aient fait agir des antiseptiques sur plusieurs espèces de bactéries, a montré la différence dans des cultures pures et en présence des tissus.

Des tubes contenant du bouillon, et, dans le cas du streptocoque, 1 % de glucose, sont additionnés de matière colorante (0 gr. 10 % de colorant dans 100 cm³ d'alcool à 10 %). On amène à 1 vol. de 10 cm³, on inocule les tubes avec 0 cm³ 1 d'une culture de 24 h., et on constate après 24 h. d'incubation la présence ou l'absence de développement. L'auteur désirait surtout établir la dose inhibitrice et non pas antiseptique (1).

Dans le tableau suivant, Mueller donne les résultats obtenus. On voit, par exemple, que vis-à-vis de la fuchsine il y a une grande différence entre les streptocoques, les staphylocoques, le coli ou le pyocyanique. Cette différence existe également pour les autres matières colorantes, elle est seulement plus ou moins accentuée. (Voir les principales formules à la fin de ce rapport.)

Comparaison entre les doses inhibitrices de matières colorantes.

(Les chiffres indiquent en mgr. la dose de matière colorante par cm³ de bouillon qui produit l'inhibition.)

	Streptocoques	Staphyloc.	*B. coli*	*B. pyocyan.*
	—	—	—	—
Fuchsine	0.01	0.01	0.05	0.5
Rouge de Magenta	0.01	0.05	0.075	0.5
Vert malachite	0.0005	0.01	0.05	0.5
Vert brillant	0.00025	0.005	0.05	0.5
Cristal violet	0.005	0.01	0.025	0.05
Violet de méthyle	0.0025	0.025	0.05	0.05
Bleu Victoria	0.0025	0.005	0.25	0.5
Vert de méthyle	0.0075	0.025	0.25	0.5
Vert à l'iode	0.1	0.5	0.5	0.5
Bleu de méthylène	0.1	0.5	0.5	—
Vert lumière	0.1	0.5	0.5	—
Proflavine	0.005	0.01	0.025	0.1
Acriflavine	0.0025	0.0075	0.025	0.25
Bleu nuit	0.0025	0.0025	0.5	0.5

L'auteur a également étudié l'action des matières colorantes sur des bactéries en présence de certains tissus (embryon de poulet de 10-20 j.).

Il a constaté que, d'une façon générale, il faut, dans ces conditions, beaucoup plus de matière colorante. Dans quelques cas, cependant, la différence est très petite (Bleu nuit). Le violet de méthyle, qui est si actif sur toutes les bactéries, principalement sur le streptocoque et le staphylocoque, perd beaucoup de sa virulence en présence de la bouillie d'embryon. Il en est de même du vert malachite et du vert brillant.

Dans un long travail sur la recherche *in vitro* de l'action de l'acridine et d'autres matières colorantes, Schiemann et Baumgarten étudient l'influence empêchante de certains colorants sur le développement du bacille de Friedländer, du coli, du protéus, de l'influenza, de la peste, du staphylocoque, du charbon.

Sur le choléra des poules, la trypaflavine et, en général, les dérivés de l'acridine sont les plus actifs (1/2 million). Pour presque toutes les autres bactéries, c'est le vert brillant qui tient la tête ; il agit sur le charbon à la dose de 1/10 millionnième, sur le staphylocoque à la dose de

(1) Il faut établir, en effet, une grande différence entre l'action inhibitrice et l'action antiseptique. Des traces d'antiseptiques entravent parfois le développement des cultures, alors qu'il en faut beaucoup pour *tuer* les germes.

1/400.000, sur le coli à 1/100.000 (les dilutions respectives pour la trypaflavine sont de 1/300.000, 1/50.000 et 1/10.000).

Pour montrer les grandes variations entre ces diverses matières colorantes, nous dirons que le violet dahlia, qui agit à 1/800.000 sur les staphylocoques, n'a presque pas d'action sur le typhus et sur le coli.

Quant aux essais relatifs au pouvoir antiseptique *in vitro* (et non plus au pouvoir empêchant), ils sont faits de la façon suivante. On mélange la substance avec des cultures en proportions déterminées, on laisse en contact 30 minutes à 2 heures, puis on ensemence sur agar.

Ici les résultats sont tout à fait différents et la trypaflavine domine tous les autres antiseptiques, surtout comme rapidité d'action. Même quand le contact est prolongé, elle est également la plus active, bien qu'on trouve de très grandes différences suivant la culture employée. C'est toujours sur le choléra des poules que la trypaflavine agit le mieux.

D'après Schnitzer et Rosenberg, la plupart des dérivés de l'aminoacridine ont, *in vitro*, une action très forte sur certaines bactéries, en particulier sur les streptocoques, mais quand on opère sur une infection animale, l'échelle d'action ne s'établit pas de la même manière. Il faudrait donc tenir compte de ce fait si on veut démontrer les relations entre l'action et la constitution.

Mais la question est encore bien plus compliquée, car l'action dépend aussi de la souche du streptocoque.

Enfin, il ne faut pas oublier l'action bactéricide du sérum lui-même qui peut parfois exalter celle de l'antiseptique, et son action chimique qui supprime très souvent les propriétés antiseptiques d'une substance déterminée.

Les auteurs ont surtout comparé le rivanol (1) avec la 6-9-diaminoacridine. Ils ont opéré sur diverses souches de streptocoques. Sur quatre souches (*in vivo*), l'action varie de 1/8.000 à 1/40.000, mais elle est la même pour les deux produits. Sur six souches, le rivanol est deux fois plus actif (1/20.000 à 1/80.000) ; sur cinq autres souches, le rivanol est quatre à vingt fois plus actif.

Si maintenant on fait la comparaison *in vitro*, on voit que, sur une souche, le rivanol est quatre fois plus actif que le diamino, et sur quatre souches, il est quatre fois moins actif.

L'action bactéricide *in vitro* varie de 1/40.000 à 1/320.000.

Dans un long mémoire, Fairbrother et Renshaw présentent les divers aspects du problème de l'antisepsie. Ils ont expérimenté un nombre considérable de matières colorantes appartenant aux groupes suivants : triphénylméthane, phtaléine, diazine (safranine), isorosinduline, oxazine, acridine, azoïques (2).

Les expériences ont porté sur la plupart des bactéries connues et ont été faites de la façon suivante :

On prépare d'abord une solution des matières colorantes à des dilutions variant de 1/500 à 1/5.000 dans du bouillon stérile. Les solutions sont réparties dans de petits tubes et ensemencées largement. Les tubes sont portés à l'étuve à 37° et les cultures sont réensemencées dans du bouillon ou des milieux appropriés.

I. — *Série du Triphénylméthane.*

Produit employé : violet de cristal et son complexe avec le chlorure de zinc.

Première constatation : le sel de zinc est beaucoup plus actif que la base.

Effet des substitutions. Fonction aminée. — A la place des six groupes méthyle on a mis six groupes éthyle : pas de changement, ou plutôt faible diminution de l'action antiseptique.

Si on remplace le méthyle par des restes lourds, tels que le benzyle, l'action antiseptique est diminuée. Toutefois, pour rendre les matières colorantes ainsi préparées solubles, il faut y introduire des groupes sulfoniques ; l'influence de la substitution ne peut alors être évaluée d'une manière précise (formyl violet).

(1) Voir plus loin.
(2) Voir formules relatives au travail de Fairbrother et Renshaw, à la fin de ce rapport.

Remplacement d'un des groupes aniline par la phényl-α-naphtylamine (Bleu Victoria) ou par la tolyl-α-naphtylamine (Bleu nuit) : forte diminution de l'action antiseptique.

Remplacement d'un groupe aniline par le nitrotoluène. Forte diminution (Bleu turquoise).

Remplacement de l'aniline par des acides sulfoniques de la série du naphtalène (Bleu patenté : condensation de diméthylaniline avec la m-oxybenzaldéhyde disulfonée) : disparition presque totale de l'action antiseptique.

On n'a pas de meilleurs résultats en employant des acides naphtalène sulfoniques, même possédant une fonction phénolique.

Voyant que la complication de la molécule n'améliorait pas le pouvoir antiseptique, les auteurs l'ont, au contraire, simplifiée.

Le magenta ne contient que des groupes aminés simples, c'est un méthyltriaminotriphénylméthane. Il est plus actif que le cristal violet.

Si on enlève une fonction aminée et qu'on méthyle les autres, on obtient le vert malachite (tètraméthyldiamino-triphénylméthane) plus actif que le violet cristal.

La suppression d'un groupe phényle et son remplacement par NH^2 donne l'auramine-O, produit très actif. Son isomère, l'auramine-G, qui contient deux méthyles dans le noyau et deux méthyles seulement fixés à l'azote, est moins actif.

Le tètraméthyldiaminodiphénylméthane semble également très actif, mais, par suite de la formation de précipités, l'essai n'a pas été fait avec beaucoup de précision.

En résumé, les meilleurs résultats sont obtenus avec les produits les plus simples.

Phtaléines, Rhodamines. — Les rhodamines sont des colorants du triphénylméthane, dans lesquels un des noyaux benzéniques porte une fonction carboxylée : CO^2H.

Les propriétés antiseptiques semblent diminuer par l'introduction de la fonction acide. La rhodamine B, par exemple, dérivée du tètraéthyldiaminotriphénylméthane, n'a d'action que sur le bacille de la diphtérie et encore en solution assez concentrée.

L'enlèvement de deux éthyles augmente l'action.

Si on enlève toutes les fonctions aminées, on arrive à des substances de la série de l'èosine, qui sont très peu antiseptiques (1).

II. — Série des Azines.

a) *Safranines (Diazine).* — Ce groupe est assez actif. La phénosafranine, par exemple (chlorophénylate de diaminodiphénylazonium), agit à une dilution de 1/1.000 sur la plupart des bactéries.

La méthylation d'une fonction aminée n'affecte pas sensiblement le pouvoir antiseptique.

L'introduction de nouveaux groupes méthylés (Tanin Helio) diminue la propriété antiseptique. Il en est de même pour la *safranine T, cas particulièrement intéressant, car elle ne diffère de la phénosafranine que par l'introduction d'un méthyle dans le noyau et non pas dans la fonction azotée. La différence dans l'action antiseptique est si grande, qu'on ne peut conclure qu'à une influence très défavorable de la substitution d'un hydrogène par un reste alcoylé dans le noyau.* On trouve un cas semblable quand on compare l'auramine-O à l'auramine-G.

Des produits très complexes de la série, tels que la nigrosine et l'induline, sont peu actifs, ce qui prouve qu'il n'y a aucun intérêt à compliquer la molécule.

A été essayé dans la série : le rouge neutre, qui est moins actif que la phénosafranine.

L'introduction de groupes sulfoniques dans la safranine conduit aux cyanines, dont un groupe est l'acide cyanine-B.F. qui contient trois restes sulfonés. L'action antiseptique est nulle.

Un isomère de cette substance (changement de place d'une fonction sulfonée) montre que ce changement n'a aucune influence.

D'autres changements de ces molécules complexes n'apportent aucune modification.

(1) Nous verrons plus loin que l'introduction du mercure dans la molécule de la fluorescéine fournit une matière colorante très antiseptique (mercurochrome).

Dans le groupe des *isorosindulines*, le noyau azinique est lié, d'une part, à un groupe naphtalénique et à un groupe benzénique plus ou moins substitué.

Dans cette série, contrairement à ce qui se passe dans la série précédente, le pouvoir antiseptique paraît augmenter quand on complique la molécule. Ainsi, l'isorosinduline n'est pas très active, mais la phénylisorosinduline, dans laquelle un H d'une fonction aminée est remplacé par le groupe phényl, est plus active.

L'introduction d'un azoïque augmente beaucoup l'action antiseptique (phénylazo-isorosinduline), etc.

b) *Thiazines.* — Cette classe est particulièrement intéressante car elle contient une des matières colorantes qui ont été le plus employées pour les usages pharmaceutiques : le bleu de méthylène.

Dans cette série ont été essayés : le bleu de toluidine, le bleu de méthylène, le vert de méthylène. Le bleu de méthylène est le plus actif et le vert de méthylène le moins actif.

Si on compare les thiazines aux diazines, il semble que l'introduction du soufre diminue plutôt l'action antiseptique.

c) *Oxazines.* — Les colorants de ce groupe semblent avoir des propriétés spécifiques. Ces matières colorantes sont très actives sur les staphylocoque, streptocoque b., diphtérique.

Le bleu-Nil A, qui contient une fonction aminée libre, est le plus actif du groupe. Toutefois, cette conclusion ne ressort que des essais sur les protozoaires et non pas sur les bactéries.

Le bleu de Meldola, qui diffère du précédent par la disparition d'une fonction aminée, est également actif.

Par contre, le bleu-Nil 2 B, dont les fonctions aminées sont davantage substituées, est moins actif.

On verra plus loin que dans cette série des oxazines, on rencontre des substances qui ont un effet très curieux sur les trypanosomes. Signalons que ces matières colorantes se caractérisent par leur affinité pour les lipoïdes.

Une série intéressante est celle des isocyanines qui contiennent un noyau quinoléique. C'est un groupe assez spécifique. Certains auteurs leur ont attribué des propriétés antiseptiques très marquées, mais ce n'est pas l'opinion de Fairbrother et Renshaw. Ils ont examiné la méthyl-éthyl-isocyanine, l'éthyl-méthyl-isocyanine, la méthyl-méthyl-phénylisocyanine.

d) *Acridines.* — Nous arrivons maintenant à la classe des *acridines*. Ont été examinés : l'acriflavine, l'acridine, le jaune R, l'acridine orange.

L'acriflavine est un chlorométhylate de diaminoacridine, le corps le plus puissant de tout le groupe, mais moins actif toutefois que les oxazines sur les protozoaires.

Le moins actif est l'orange acridine dont les fonctions aminées sont entièrement substituées. Cela confirme, par conséquent, la nécessité des fonctions aminées libres.

e) *Dérivés azoïques.* — La plupart des corps de cette série sont peu actifs. La chrysoïdine, toutefois, a quelques propriétés antiseptiques sur les bactéries qui ne prennent pas le gram. C'est une des rares matières colorantes azoïques qui ne donnent pas de solution colloïdale typique et qui dialysent rapidement à travers les membranes de parchemin.

Sont également inactifs : les azoïques diaminophénolsulfonés, le rouge Congo, la chrysophénine.

De toute cette étude, il ressort que presque tous les colorants de la série du triphénylméthane, des diazines, des thiazines, des oxazines, de l'acridine, possédant une ou plusieurs fonctions aminées libres, sont fortement antiseptiques. La présence de restes alcoylés sur le noyau à côté de la fonction aminée diminue notablement la propriété bactéricide. L'introduction de restes acides (CO^2H, SO^3H) la fait disparaître en grande partie. On verra que quand il s'agit de protozoaires, c'est le contraire.

L'absence presque totale de propriétés antiseptiques dans la série des diazos tend à montrer que la molécule est rompue dans l'organisme à la place de la fonction azoïque. Ce qui semble le prouver, c'est que si on prépare une chrysamine par la condensation de la benzidine diazotée

et de l'acide salicylique, on voit apparaître une propriété antiseptique sur les organismes qui prennent le gram. Elle est due certainement ici à la libération de l'acide salicylique.

On doit à Schiemann une grande étude sur les dérivés de la diaminoacridine (proflavine) et sur d'autres matières colorantes. D'après Ehrlich (et cela fut confirmé par Browning), la méthylation de la diaminoacridine augmente l'action sur les trypanosomes, d'où le nom de *trypaflavine* donné à ce produit méthylé.

Les recherches de Schiemann montrent qu'*in vitro*, la trypaflavine est plus active que la proflavine sur le choléra des poules. Il en est de même sur les gonocoques. Sur les agents infectieux du choléra, du charbon, de la diphtérie, le bacille de Shiga, les deux dérivés agissent de même : 1/300.000.

Les autres substances étudiées *in vitro* et *in vivo* sur le choléra des poules (souris) sont :

	D.M.T.	D.C.	Action *in vitro*
Aurophosphine 4 G. extra	1/6.000	1/20.000	1/100.000
Acridine base	1/20.000	1/20.000	1/300.000
— sulfate	1/10.000	1/100.000	1/300.000
— nitrate	1/20.000	1/100.000	1/300.000
Trypaflavine	1/50.000	1/80.000	1/2 million.
Acridine orange	1/6.000	1/20.000	1/10.000
Aurophosphine G. extra	1/6.000	1/20.000	1/10.000
Chrysaniline	1/10.000	1/6.000	1/10.000
Tryparosan	1/10.000	1/10.000	1/10.000
Bleu de trypan	1/2.000	1/2.000	1/10.000
Rouge de trypan	1/4.000	1/4.000	1/10.000
Rouge de quinoléine	1/100.000	1/80.000	1/25.000
Jaune de quinoléine	1/2.000	1/6.000	1/100

On remarquera que le jaune de quinoléine, qui n'agit pour ainsi dire pas *in vitro*, agit très bien *in vivo*. Ce n'est pas le seul cas : l'orange acridine agit également mieux *in vivo* qu'*in vitro*.

Ces seuls exemples montrent déjà combien il est difficile de se fier aux essais *in vitro*.

Schiemann a encore employé d'autres matières colorantes. Le résultat de ses recherches, c'est qu'il y en a beaucoup qui agissent très bien et que l'on peut, par une seule injection, sauver l'animal si l'infection n'est pas trop sévère. Schiemann considère les colorants essayés par lui comme des matières premières précieuses pour des recherches ultérieures.

Quant aux relations entre l'action et la constitution, il n'y en a pas d'apparentes. On en trouvera peut-être en comparant la trypaflavine à ses dérivés méthylés.

Le dérivé 2-7-diméthylé est plus toxique que la trypaflavine.

Encore plus toxique le dérivé où, en plus de deux méthyles sur le noyau, se trouve un méthyle sur chaque azote.

Par contre, dans la même série, le 2-7-diméthyl, 3-diméthylamino, 6-amino, 10-méthyl-acridinium est peu toxique et il est très actif sur le bacille diphtérique. Il est connu sous le nom de *flavicide* ou de *diphtosan* (Langer).

A la suite des essais *in vitro* relatés plus haut, rowning Bet Gulbransen ont institué des essais de traitement de souris infectées de pneumocoques, par des injections de proflavine (diainoamcridine). La race de pneumocoques employée a été rendue virulente par des passages successifs chez la souris. Une dilution du sang du cœur d'une souris morte 48 heures après l'inoculation, qui contenait de nombreux pneumocoques, fut utilisée pour injecter une série d'animaux (péritoine); pisu, après un certain intervalle, des doses d'antiseptiques variées furent introduites par la même voie.

Voici un exemple. Des souris ont été inoculées, chacune avec 0 cm³ 5 d'une dilution à 1/5.000 (dans une solution de sel) d'un sang infecté provenant d'une souris morte 48 heures après inoculation. On injecta ensuite (pour 20 gr. de souris) 1 cm³ d'une solution de proflavine à 1/600.

Des souris	traitées	10	minutes après inoc.	2 survivent, 2 mortes septicémie pneumoc.
—	—	15	—	3 survivent, 1 morte.
—	—	30	—	toutes mortes.

En somme, on voit que lorsque la septicémie est bien développée, l'action des médicaments est nulle.

Dans d'autres expériences où divers médicaments furent injectés en même temps que les streptocoques, la souris ne mourut pas, mais quelque temps après on découvrit à l'autopsie que le foie contenait des pneumocoques virulents pour d'autres souris et qui, cependant, étaient parfaitement supportés par la première.

Il y a donc des raisons de croire que les antiseptiques n'agissent pas seulement en tuant les parasites mais qu'il se fait une sorte de coopération entre les tissus et l'antiseptique.

Il faut dire que les conditions expérimentales chez la souris sont très sévères puisqu'on a affaire à des races de pneumocoques qui la tuent en 48 heures. Il est possible que dans des infections un peu moins aiguës, les antiseptiques puissent agir.

Ces premiers essais montrent les grandes difficultés qu'on rencontre dans la chimiothérapie des infections bactériennes.

On voit que presque toutes les recherches se sont orientées dans le sens des dérivés de l'acridine qui restent les plus puissants antiseptiques connus et dont le principal avantage consiste dans le fait qu'ils agissent en présence de sérums. Ces recherches ont été couronnées par les beaux travaux de MORGENROTH et de ses élèves sur la chimiothérapie expérimentale des maladies infectieuses. MORGENROTH avait d'abord porté ses investigations dans le domaine de l'hydroquinine dont nous parlerons plus loin ; il a été amené également à s'occuper de certains dérivés de l'acridine. Il a constaté que parmi tous les dérivés de l'acridine qui ont été essayés jusqu'à ce jour, ceux qui contiennent des fonctions éther-oxydes dans le noyau (c'est-à-dire la même fonction que dans la quinine) sont particulièrement actifs. C'est ainsi qu'il a découvert le *rivanol* ou 2-éthoxy-6-9-diaminoacridine (chlorhydrate) :

NH^2
C
OC^2H^5
H^2N HCl
N

On remarquera immédiatement la grande parenté qui existe entre ce dérivé et l'optoquinine ou éthylhydrocupréine, qui contient le noyau :

CHOH
C^2H^5O
N

C'est un pas vers la synthèse d'une quinine à noyau acridinique.

Pour étudier l'action antiseptique *in vitro*, les auteurs ont employé la méthode suivante :

Dans 2 cm³ de bouillon additionné de 10 % de sérum de cheval, on introduit des doses décroissantes de la substance examinée. Dans chaque tube, on met une goutte d'une culture

de 24 heures de streptocoque dans du bouillon-sérum de 1/10 jusqu'à 1/100. Après 24 heures, on prélève, à l'aide d'une spatule, une trace de liquide dans chacun des tubes et on ensemence sur agar-sang. Voici les concentrations limites qui tuent toutes les bactéries :

2-méthoxy-9-éthanolaminoacridine	1/60.000
2-éthoxy-9-éthanolaminoacridine	1/80.000
2-allyloxy-9-éthanolaminoacridine.	1/100.000
2-propyloxy-9-éthanolaminoacridine.	1/40.000
2-isobutyloxy-9-éthanolaminoacridine.	1/40.000
2-isoamyloxy-9-éthanolaminoacridine	1/16.000

On constate qu'il n'y a pas beaucoup de différence jusqu'au dérivé butylique ; le maximum est atteint avec le dérivé allylé ; à partir du butyl, l'action diminue notablement.

Les résultats sur l'animal sont un peu différents. Voici comment on opère. On injecte dans la paroi abdominale d'une souris, 0,1-0,2 cm³ d'une dilution à 1/10-1/100 d'une culture de streptocoque en bouillon. Presque tout de suite après cette infection, on injecte à l'endroit de la précédente injection 1 cm³ de la solution à examiner. Après 24 heures, on tue l'animal, on le dissèque et on fait des cultures sur des plaques d'agar-sang. Il s'agit, en général, d'une infection parfois très sévère qui, chez les animaux non guéris par le médicament aussi bien que chez les animaux de contrôle, se développe en des phlegmons très étendus au lieu de l'injection en même temps qu'il se produit une infection généralisée

Les recherches montrent que le dérivé éthoxylé a une action tout à fait exceptionnelle que ne laisse pas prévoir la réaction en tube à essais et qui est au moins aussi bonne que celle de la vucine. Comme chiffre moyen pour stériliser une souris par injection, on peut indiquer une concentration de 1/3.000.

Par contre, les autres dérivés, même le dérivé allylique, sont trés inférieurs, puisque des solutions à 1/500 n'ont pour ainsi dire pas d'action pour la plupart des dérivés, et que pour l'allyl il faut au moins une concentration de 1/1.000.

Ces résultats remarquables n'ont pu malheureusement être transportés dans la pratique médicale, car la suite des recherches fait apparaître des complications tout à fait extraordinaires.

Au début, trois races différentes de streptocoques avaient permis de choisir le dérivé éthoxylé parmi les autres. Dans des recherches ultérieures très nombreuses, au cours desquelles les auteurs ont employé des streptocoques retirés récemment de l'homme et vis-à-vis desquels la vuzine avait donné des résultats remarquables, l'éthoxyéthanolaminoacridine échoua presque complètement, même à la dilution de 1/1.000. Par contre, l'essai *in vitro* dénotait une action très puissante.

A la suite de ces recherches, M. S. et R. ont établi trois ordres de faits susceptibles d'avoir pour l'étude de la désinfection une certaine importance :

1° *Des membres d'une série homologue, qui ne manifestent pas une très grande différence* in vitro *vis-à-vis du streptocoque, sont au contraire très différents quand on les essaye sur l'animal.*

2° *La substance qui est la meilleure en tube à essai se trouve être parfois, chez l'animal, très inférieure aux autres substances auxquelles elle est supérieure* in vitro.

3° *Quand on étudie une combinaison qui se montre très active chez certains streptocoques, aussi bien en tubes à essais que chez l'animal, on voit apparaître sur d'autres streptocoques des différences tout à fait inattendues : l'action en tubes à essais reste à peu près la même; par contre, l'action* in vivo *échoue presque toujours.*

Par conséquent, pour le choix d'un agent antiseptique l'action en tube à essais ne peut pas servir beaucoup, mais seulement l'action chez l'animal, et encore sur plusieurs races de streptocoques.

Dans tous les cas, l'emploi du dérivé éthanolaminé dans le traitement des streptococcies ne pouvait pas être envisagé. Les auteurs s'adressèrent alors à des substances plus simples, en particulier aux dérivés aminés, c'est-à-dire aux dérivés de l'aminoacridine auxquels ils

conservèrent naturellement les fonctions étheroxydes. Parmi plusieurs substances ils choisirent, on l'a vu, la 2-*élhoxy*-6-9-*diaminoacridine* ou rivanol, dont l'emploi est maintenant universellement répandu et sur lequel ont été publiés de nombreux travaux.

Dérivés de la quinine

Dans l'étude des dérivés de la quinine, il faut distinguer deux applications bien distinctes. suivant que l'on a en vue l'action sur les protozoaires (plasmodes, amibes, paramécies, etc.) ou sur les bactéries. Nous examinerons d'abord cette dernière qui a surtout été étudiée par Morgenroth et qu'on ne peut séparer de ses autres recherches sur l'acridine.

Les premiers travaux relatifs à l'action de la quinine sur les bactéries sont assez anciens. Koch avait déjà observé que la quinine empêche le développement des cultures de choléra.

D'autres auteurs avaient fait des observations semblables sur le typhus, le coli, le charbon.

Mais ces recherches n'avaient aucune valeur quant aux relations de la constitution chimique avec l'action.

Il n'en est pas de même de celles de Morgenroth. Ce savant a étudié un grand nombre de dérivés de la quinine, non seulement *in vitro* mais *in vivo*. Il a constaté, presque au début de ses travaux, que l'hydroquinine était plus active que la quinine. Toutefois, la réduction de la chaîne latérale de la quinine ne joue qu'un rôle secondaire. Bien autrement grande est l'influence du remplacement du méthyle dans la fonction méthoxylée des noyaux quinoléiques (1).

Morgenroth a essayé toute une série d'éthers de l'hydrocupréine, depuis l'hydroquinine jusqu'à la cétylhydrocupréine. Ses recherches ont été complétées par celles de Braun et Scheffer qui peuvent être résumées de la façon suivante :

Tous les dérivés de l'hydrocupréine agissent plus ou moins énergiquement sur les bactéries, mais il y a une grande différence dans le degré d'activité, quand on fait varier non seulement la composition chimique du dérivé, mais encore l'espèce microbienne. En un mot, on voit apparaître, dans cette série de la quinine, une spécificité qui caractérise les antiseptiques modernes.

C'est ainsi, par exemple, que l'iso-octyl-hydrocupréine est, de tous les dérivés, le plus actif sur les cultures de streptocoques et de méningocoques; l'isoamyl-hydrocupréine vis-à-vis du bacille de la diphtérie; que l'éthyl-hydrocupréine (optoquinine) a sur le pneumocoque une action tout à fait remarquable qui dépasse de beaucoup celle de tous les autres produits.

Sur certaines races de pneumocoques, l'action bactéricide de l'optoquinine s'exerce encore dans une solution à 1/10.000.000. Elle est également très forte avec les dérivés de l'isopropyle, puis elle diminue très rapidement.

Le tableau suivant résume l'action des principaux dérivés de la série en comparaison avec la quinine. Il faut noter qu'il y a une différence assez notable quand on agit sur des cultures privées d'albumine ou, au contraire, en présence de sérum. Les chiffres donnés ici sont ceux qui sont obtenus en l'absence de sérum.

	Diphtér.	Strept.	Staph.	Pneum.
Quinine		1/1.000	1/500	1/2.000
Hydroquinine.		1/1.000		
Ethyl-hydrocupréine (Optoquinine) . . .	1/10.000		1/500	1/400.000
Isopropyl-hydrocupréine		1/8.000		1/200.000
Isoamyl-hydrocupréine (Eucupine. . . .	1/100.000	1/40.000		1/20.000
Heptyl-hydrocupréine			1/64.000	
Isooctyl hydrocupréine (Vucine).	1/100.000	1/80.000	1/16.000	

(1) Cette influence se ferait sans doute sentir dans la série de la quinine, si on pouvait facilement remplacer le méthyle par des restes homologues comme l'a fait autrefois Grimaux. Si Morgenroth a étudié les dérivés de l'hydrocupréine, c'est parce que la cupréine elle-même est introuvable et impossible à obtenir synthétiquement.

Des modifications apportées à la fonction alcoolique de la quinine n'ont pas amené beaucoup de changements dans l'action thérapeutique.

Enfin, des essais ont été faits par MORGENROTH et BUMKE pour voir s'il était indispensable de conserver le noyau quinuclidinique. A vrai dire, ils n'ont pas enlevé complètement ce noyau, mais seulement ouvert en le transformant en quinotoxine.

En général, l'action est plus rapide avec les dérivés de cette dernière.

Le tableau suivant représente l'action pour l'eucupinotoxine.

	Immédiatement	2 heures	24 heures
	—	—	—
Streptocoques	1/16.000	1/64.000	1/64.000
Staphylocoques	1/3.200	1/12.000	1/51.000
Pneumocoques	1/8.000	1/32.000	1/250.000
Diphtérie	1/5.000	1/20.000	1/40.000

Si on compare maintenant l'action de l'eucupinotoxine à celle de la vucinotoxine sur les streptocoques, on voit que l'action immédiate est à peu près la même, mais qu'après deux heures, elle est deux fois plus forte pour la vucinotoxine. Après vingt-quatre heures, elle est de nouveau identique dans les deux cas.

Les recherches de MORGENROTH se sont étendues également à l'action *in vivo* ; TUGWER et LEVADITI se sont, de leur côté, occupés de cette question.

Il résulte des expériences que, sur la pneumococcie expérimentale des cobayes et des souris, l'éth-ylhydrocupréine amène des guérisons définitives. On peut dire que c'est le premier cas de réussite complète de la chimiothérapie des maladies infectieuses d'origine bactérienne. Mais ces résultats n'ont pas été confirmés quand on a transporté les essais sur l'homme.

COLORATION VITALE.

Un domaine très intéressant et susceptible au premier chef de donner des indications précises pour le traitement des maladies infectieuses, est celui de la coloration vitale.

On sait qu'EHRLICH est le père de la coloration vitale. Déjà en 1909, il avait établi des relations étroites entre la coloration des tissus et la chimiothérapie. Voici comment il s'exprime devant la *Société Chimique* de Berlin en parlant des matières colorantes dérivées du pyrrol et étudiées par GOLDMANN :

« Celui qui a vu les préparations (de GOLDMANN) dans leur admirable splendeur et leur netteté, sera convaincu de la nécessité de considérer la répartition des substances chimiques dans les éléments les plus fins des tissus comme étant à la base des recherches pharmacologiques. »

Et en fait, au début, la chimiothérapie a été surtout une chromothérapie, car à la base de toutes les recherches se trouvaient le trypanrot et les matières colorantes de la fuchsine. Nous y reviendrons un peu plus loin en parlant des travaux de NICOLLE et MESNIL. Dans tous les cas, ces derniers auteurs ont établi ce fait très important que des matières colorantes qui ont une action trypanocide colorent vitalement les tissus.

GOLDMANN et SCHULEMANN ont surtout établi la technique de la coloration vitale. Sous ce nom, on doit entendre la coloration permanente des tissus vivants. Bien des matières colorantes injectées sous la peau colorent l'animal, en particulier l'éosine ; mais généralement, la couleur se répand indifféremment dans tous les tissus et n'y persiste pas longtemps. Les colorants vitaux, au contraire, ont une affinité toute spéciale pour certains éléments et y restent fixés pendant un temps très long. SCHULEMANN, en particulier, a fait un travail considérable pour voir les rapports qui pouvaient exister entre la répartition des matières colorantes et leur constitution ; tout autant que l'action directe sur les parasites, cette action sur les cellules normales de l'organisme peut être envisagée comme une des bases de la chimiothérapie expérimentale.

Un des travaux de SCHULEMANN (1) a trait justement aux relations entre la coloration vitale et la chimiothérapie. Cet auteur a pris comme base de recherches le bleu de trypan, et pour déterminer l'importance des fonctions, il les a enlevées les unes après les autres. Les fonctions et les autres facteurs supposés importants dans la molécule sont :

1° Les 2 OH.
2° Les 2 NH^2.
3° Les 2 CH^3.
4° Les 4 SO^3Na.
5° Les 2 (— N = N —).
6° La position des fonctions.
7° Le poids moléculaire.
8° La combinaison de toutes ces conditions.

En employant : les benzopurpurines qui ne contiennent pas d'OH ; les chlorures dianil qui ne contiennent pas d'NH^2 ; le bleu de diamine qui ne contient pas de CH^3, on a pu se faire une idée relative de l'importance des chaînes latérales. L'augmentation du nombre des sulfo jusqu'au nombre de 5, ou sa diminution jusqu'à 2, ne paraît pas avoir une influence notable. On ne peut pas les enlever complètement car les couleurs seraient insolubles.

Le changement du poids moléculaire ne semble pas avoir beaucoup d'importance. En employant par exemple des dérivés de la p-p'-diaminodiphénylurée m-m^1-disulfonique ou du triphénylméthane, la molécule est notablement grossie ou diminuée sans influencer la coloration vitale.

Quant à l'influence de l'azo, elle est difficile à déterminer car le bleu d'isamine qui n'en contient pas est également un colorant vital.

Par conséquent, pas de loi générale.

Le groupe chromophore azoïque joue un grand rôle dans l'état colloïdal particulier de la couleur, ainsi que la présence et la position des groupes NH^2 et OH, alors que le nombre et la position des sulfo paraissent sans importance.

Les recherches de SCHULEMANN ont porté sur près de 200 couleurs très voisines du bleu de trypan, comme nous l'avons dit. L'animal choisi fut la souris blanche. Dans beaucoup de cas, on utilisa les pigeons, cobayes, lapins, rats, singes, chiens. Chez presque tous ces animaux, les mêmes couleurs coloraient les mêmes cellules.

On peut noter une certaine ressemblance entre le bleu de trypan et l'arsénobenzol, c'est-à-dire que dans les deux cas on trouve NH^2 et OH dans les deux parties de la molécule. Dans le salvarsan, ces chimiocepteurs (d'après la terminologie d'EHRLICH) se trouvent dans un noyau benzénique en position 1, 2, alors que le groupe toxophore est en position para relativement à l'OH. Dans le bleu de trypan, les deux chimiocepteurs sont sur deux noyaux différents quoique réunis ensemble (naphtaline), une des fonctions sulfoniques est en meta par rapport à l'OH. On peut comparer (— N = N —) à (— AS = As —). (2)

La question qui se posait était celle-ci : quelle relation y a-t-il entre la constitution chimique et le caractère physico-chimique des solutions, quels caractères physico-chimiques doit avoir la couleur pour colorer vitalement ?

L'introduction dans la cellule est soumise exclusivement à des conditions physico-chimiques. Les couleurs qui ne sont pas absorbées par l'épithélium sont caractérisées par le fait qu'elles ne diffusent pas, qu'elles sont très sensibles aux électrolytes et que, sous le microscope, elles apparaissent comme des couleurs de suspension. Cependant, quelques colloïdes de suspension peuvent être également déposés sur l'épithélium. Toutes les matières colorantes qui sont absorbées donnent des solutions vraies ou semi-colloïdales rappelant les colloïdes hydrophiles.

Les conditions sont particulièrement claires quand il s'agit de la benzopurpurine et des corps voisins de la benzo purpurine.

La *benzopurpurine B* (I. N° 1) est un colloïde hydrophile : colorant vital.

---

(1) On ne peut comprendre le travail de SCHULEMANN sans avoir sous les yeux les formules développées. On les trouvera rassemblées à la fin du présent rapport.

(2) Nous savons maintenant que toutes ces analogies n'ont aucune signification.

La *benzopurpurine* 4 *B* (I. Nº 2) est un colloïde de suspension qui ne colore pas vitalement.

Voilà donc deux substances qui diffèrent seulement par la position des fonctions principales et cela suffit pour modifier complètement les propriétés physiques, et par suite les propriétés physiologiques essentielles. La théorie d'Ehrlich est ici bien en défaut, car les « crampons » sont les mêmes dans les deux cas.

Le *diaminviolet N* (I. Nº 3) se comporte comme la benzopurpurine 4 B.

L'*azobleu* (I. Nº 6) agit comme la benzopurpurine 4 B : c'est un colloïde suspensif.

Les matières colorantes à fonction phénolique correspondant à la benzopurpurine B manquent à la collection, mais on peut tirer quelques conclusions de la façon de se comporter du *bleu dianil* 4 *R* (I. Nº 4) et du *bleu dianil* 2 *R* (I. Nº 5). En solution concentrée et aux mêmes dilutions, le bleu dianil 4 R tend beaucoup plus que le bleu dianil 2 R vers la formation d'hydrogel.

L'auteur croit que les naphtalènes substitués en B dans la chaîne latérale forment le noyau des corps donnant des gelées. Peut-être pourra-t-on dire que la comparaison des six matières colorantes du *tableau I* ne peut pas se faire car les unes viennent de la benzine, les autres de la toluidine.

Aussi au *tableau II* on a réuni trois paires de matières colorantes qui montrent que 2 CH^3 en plus ou en moins n'ont pas d'importance, du moins lorsqu'il s'agit des couleurs employées par l'auteur. (Il est possible que dans d'autres cas, le radical ait, au contraire, une grande importance.)

Le *bleu diamine* 2 *B* (II. Nº 1) a la même action que le *bleu de trypan* (II. Nº 2).

En ce qui concerne le *brillant-congo G* (II. Nº 3), il est aussi colorant vital que le *brillant-congo R* (II. Nº 4).

Par contre, le *congo* (II. Nº 5) qui ne colore pas, n'est pas transformé en colorant vital (*benzopurpurine* 4 *B*) par l'introduction de 2 CH^3 (II. Nº 6).

Dans le tableau III se trouvent des couleurs qui ont exactement les mêmes chaînes latérales (qui dérivent des mêmes acides naphtaléniques) et qui diffèrent seulement par le noyau central.

La première vient de la benzidine ; la deuxième de la toluidine ; la troisième, du diamidostilbène ; la quatrième (violet de trypan), de la diaminodiphényl-urée.

Les quatre substances colorent vitalement, seulement le violet de trypan, très diffusible, colore en beaucoup moins de temps que les autres.

On doit signaler encore la comparaison entre le *bleu dianil* 4 *R* (I. Nº 4), le *bleu dianil* 2 *R* (I. Nº 5), le *bleu azo* (I. Nº 6). Dans les deux premiers cas, c'est la symétrie de la molécule qui a disparu.

Dans le *tableau IV*, le *bleu diamine* 2 *B* est un colorant vital. Il est construit symétriquement et il doit avoir deux chaînes colorant vitalement (chaînes positives).

Le *violet diamine N* (IV. Nº 3) ne colore pas. Par contre, le *noir diamine BH* (IV. Nº 2) est colorant.

Si nous considérons la chaîne du *bleu diamine* 2 *B* (IV. Nº1) comme positive, celle du *violet diamine N* (IV. Nº 3) comme négative, nous voyons qu'entre les deux se trouve le *noir diamine BH* (IV. Nº 2) qui possède une chaîne négative et une chaîne positive : cette dernière l'emporte.

Même relation entre le *bleu dianil R* (IV. Nº4), le *bleu dianil* 2 *R* (IV. Nº5) et le *bleu dianil* 4 *R* (IV. Nº 7) ainsi que l'*azobleu* (IV. Nº 6). Le *bleu dianil* (IV. Nº 4) est vital; l'*azobleu* (IV. Nº 6) ne l'est pas. Nous dirons que le *bleu dianil R* (Nº 4) contient deux chaînes positives, l'*azobleu* (IV. Nº 6) deux négatives et qu'entre les deux, le *bleu dianil* 2 *R* (IV. Nº 5) possède une positive et une négative.

Si nous comparons les chaînes des *benzopurpurine B* (I. Nº1), *bleu dianil* 4 *R* (I. Nº 4), et les *benzopurpurine* 4 *B* (I. Nº 2) et *bleu dianil* 2 *R* (I. Nº 5) ou *azobleu* (I. Nº6), nous voyons

Positive — $N=N$ — H^3C — H^2N — SO^3Na — *Benzopur. B*

— $N=N$ — HO — SO^3Na — *Bleu dianil 4R*

Négative — H^3C — $N=N$ — H^2N — NaO^3S — *Benzopur. 4B*

— H^3C — $N=N$ — OH — NaO^3S — *Azobleu*

que la chaîne positive correspond à des propriétés de colloïdes hydrophiles, et la chaîne négative à celles des colloïdes de suspension. Le caractère colloïde est influencé évidemment par les positions des chromophores par rapport aux auxochromes (1).

Le nombre des groupements sulfonés ne change pas essentiellement le caractère colloïdal.

La *benzopurpurine B* (V. N° 1) avec 2 SO^3Na,

Le *brillant-congo G* (V. N° 2) et *R* (V. N° 3) avec 3 S,

Le *trypanrot* (V. N° 4) avec 5 S,

sont tous des colloïdes hydrophiles qui colorent vitalement. Toutefois, le nombre des S empêche la tendance à former des gels, ce qui est un avantage.

Voyons maintenant l'*influence de la position des S :*

Le groupe de la *benzopurpurine* (V) contient toujours un S en C^6. Dans le *rouge diamine* 3 *B* (VI, N° 3), le S est placé en C^7 ; la matière colorante est devenue maintenant soluble mais demeure un colloïde hydrophile ; toutefois, il y a tendance au gel et il faut opérer avec des solutions plus étendues.

Les autres groupements étudiés par l'auteur ne donnent pas de résultats bien nets ; il se préoccupe surtout d'augmenter la solubilité et il se demande si celle-ci peut dépasser un certain degré sans inconvénient, car les substances solubles s'éliminent très facilement.

Influence des fonctions. — Le *violet diamine N* (I. N°3) se distingue de la *benzopurpurine B* (I. N° 1) par deux oxhydriles : disparition de la coloration vitale.

Les changements de positions des -OH et $-NH^2$ par rapport aux chromophores dans la *couleur* 153 (IX. N° 4) a pour conséquence la disparition de la propriété colorante du bleu de trypan. Il faut remarquer cependant qu'il y a eu également un changement de positions de S qui passe de 3 à 4.

Influence de la voie d'introduction. — On obtient les plus jolies colorations et les plus régulières par injections intraveineuses. Si on injecte dans le péritoine, le foie prend une grande partie de la couleur. L'action est retardée si on injecte sous la peau.

---

(1) Dans une matière colorante nous avons à distinguer :
1° Les *chromophores*, c'est-à-dire les groupements atomiques qui, introduits dans une molécule incolore en font un :
2° *Chromogène.* La combinaison reste incolore et devient colorante quand on y introduit :
3° Un groupe *auxochrome* qui, par son influence sur le chromophore, donne à la combinaison un caractère colorant.
L'auxochrome peut être :
a) Bathochrome, c'est-à-dire rendant la matière colorante plus foncée ;
b) Hypsochrome, la rendant plus éclatante.
Ainsi dans la Benzopurpurine B, le groupe $N = N$ est le chromophore, l'ensemble :

le chromogène — $N=N$ — $N=N$

et la molécule prend le caractère de matière colorante par l'introduction de la fonction aminée (auxochrome).

Accoutumance des bactéries aux matières colorantes (Shiga).

Ce qui complique singulièrement les recherches sur les antiseptiques, c'est la rapide accoutumance des microorganismes à ces derniers. Ce fait a été mis en lumière surtout par Shiga.

En faisant des essais sur l'action des matières colorantes *in vitro* sur le choléra, Shiga a observé des résultats très variables qui l'ont conduit à étudier la résistance des bactéries vis-à-vis des matières colorantes :

Des séries de tubes à essais contenant un bouillon légèrement alcalin sont additionnés de matières colorantes à doses croissantes. On introduit dans chaque tube une culture de choléra de 24 heures et on laisse 24 heures à l'étuve. On observe une très grande irrégularité dans le développement ; très souvent, après un temps d'arrêt, la culture part avec une très grande rapidité.

Avant d'étudier la résistance des bactéries, l'auteur a voulu essayer l'action bactéricide d'un certain nombre de matières colorantes. Ses recherches peuvent se résumer ainsi :

On observe des différences très grandes entre l'action bactéricide et l'action empêchante, et les chiffres correspondant à ces deux genres de phénomène ne suivent pas des courbes parallèles. On habitue très facilement les vibrions du choléra à l'action des diverses matières colorantes. Une race résistant à un certain colorant possède un certain degré de résistance pour un autre. La conclusion est qu'il vaut mieux essayer des concentrations assez fortes qu'on ferait agir pendant très peu de temps et déterminer la concentration vraiment bactéricide plutôt que la dilution empêchante.

Nous signalerons encore quelques classes d'antiseptiques dont la connaissance peut orienter des recherches de chimiothérapie.

1°. — *Dérivés halogénés du phénol.* Le nombre de recherches sur les antiseptiques dans la série du phénol est considérable, mais cela nous conduirait trop loin de les envisager toutes, d'autant qu'elles ont été faites à un moment où les méthodes n'étaient pas aussi perfectionnées qu'elles le sont aujourd'hui. Dans l'ouvrage maintenant classique de Frankel (Bibl.), on trouvera du reste beaucoup de renseignements.

Les recherches de Bechhold ont montré que l'action bactéricide croissait avec le nombre d'atomes d'halogènes. Il constate que le tétrabromo-o-crésol est deux cent cinquante fois plus actif que le phénol et deux fois moins toxique. Déjà avant Morgenroth, Bechhold mit en lumière des phénomènes de spécificité très remarquables. C'est ainsi que le bacille de la diphtérie est tué par une quantité de tri- ou tétra-bromo-naphtol qui est deux cent cinquante fois plus petite que celle qui est nécessaire pour le p-typhoïde-B. Le di-bromonaphtol est particulièrement actif sur le coli-B.

Le rapport entre le mono-chloro-naphtol et le tri-bromo-naphtol est tout à fait caractéristique vis-à-vis du pyocyanique. Le premier agit à la dose de 1/2.000 pour empêcher le développement de la culture, et le deuxième n'a aucune action à 1/1.000.

Dans bien d'autres séries on a constaté des propriétés antiseptiques (acide salicylique, dérivés du mercure, dérivés iodés), mais dans chaque série manquent des recherches systématiques.

2°. — *Dérivés tellurés du cyclopentanedionetellure* (Morgan, Cooper, Corby) :

```
        Te
 CH²/      \CH²
    |      |
  CO|      |CO
     \    /
      CH²
```

La dilution bactéricide de la substance mère peut être évaluée à 1/500.000 ; pour le 2-méthyl, à 1/3.000.000 ; pour le 2-6-diméthyl, à 1/20.000.000 ; pour le 2-méthyl-4-éthyl, à 1/13 million. ; pour le 2-méthyl-4-propyl, à 1/8 million. ; pour le 2-méthyl-4-butyl, à 1/7 million.

Contrairement à ce qui se passe dans bien des cas, le pouvoir antiseptique est donc fortement augmenté par la présence de 2 CH^3 en ortho par rapport au tellure.

Notons que les dicétones elles-mêmes n'ont pas de propriétés antiseptiques, pas plus que les dérivés correspondants du sélénium, du cuivre, du fer, du cobalt, etc. Il y a donc bien une action spécifique du tellure.

3°, — *Quinones.*

THALHIMER et PALMER ont montré que les quinones sont de puissants germicides, très supérieurs au phénol. Une étude comparative, faite par G. MORGAN et E. COOPER, a permis de constater que l'affinité pour les albumines diminue avec le poids moléculaire. Des essais ont été entrepris d'après la méthode de SHICK et MARTIN, en prenant comme unité le pouvoir bactéricide du phénol. Comparativement donc au phénol, le pouvoir bactéricide des quinones s'établit ainsi :

Substance	B. typhique	B. pyocyanique
Phénol	1	1
Benzoquinone	190	12
Toluquinone	80	10
Xyloquinone	20	4
Thymoquinone	19	
O-crésol	2,6	2
M-crésol	2,6	2
P-crésol	2,6	2,4
Thymol	25	
Quinol	1	
Formol	0,5	0,3
Benzaldéhyde	10	10

Par conséquent l'action antiseptique des quinones est très forte, puisqu'elle atteint cent quatre-vingt-dix fois celle du phénol ; elle diminue au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

4°. — *Dérivés nitrosés* (COOPER, WOODHOUSE, FORSTNER).

Certains de ces dérivés sont des bactéricides très puissants, par exemple : la dinitrosométhylaniline et la nitrosodiméthylaniline ont un pouvoir empêchant de 1/140.000 à 1/170.000 environ.

La nitrosophénylméthylnitrosamine est encore plus active, car elle agit à la dilution de 1/480.000.

Les nitrosoaniline et nitrosophénol ont à peu près le même pouvoir germicide quand la durée de l'action n'est pas très longue. L'introduction de groupes méthyle dans les nitrosophénol n'augmente pas l'activité, comme cela a lieu quand le phénol ne contient pas de fonctions nitrosées.

Les nitrosoamines sont moins actives que les nitrosoanilines ; il faut donc que la fonction nitrosée soit attachée au noyau.

La méthylation de la nitrosaniline augmente le pouvoir bactéricide, mais celui-ci baisse très rapidement si on introduit des groupes alcoylés plus élevés.

L'introduction d'un second nitroso ne modifie pas l'action bactéricide, et cette dernière est très diminuée en présence du sérum.

5°. — *Dérivés de la résorcine* (LÉONARD).

L'alcoylation de la résorcine diminue la toxicité et augmente l'action bactéricide. L'effet maximum est obtenu avec le dérivé hexylique. La toxicité étant extrêmement faible, l'écart entre elle et l'action germicide serait, d'après LÉONARD, le plus grand connu jusqu'ici. Absorbé

par la bouche, il passe par les reins à une concentration suffisante pour exercer une action bactéricide puissante.

Les infections vésicales dues au pyocyanique, au streptocoque sont guéries ; le coli est plus résistant ; aussi, dans un cas d'infections mélangées, le pus urinaire ne contient que du coli.

Déjà en 1920, Johnson et Lane avaient signalé l'action antiseptique de dérivés de la résorcine substitués dans le noyau. Ils ont préparé et décrit les produits suivants : l'aldéhyde résorcylique-1-2-4, la méthylrésorcine-1-2-4, la résacétophénone-1-2-4 ; les éthyl-, propionyl-, propyl-, butyryl-, butyl-résorcines. Les groupes acylés-COR ont été introduits dans le noyau de la résorcine en condensant le phénol avec l'acide approprié en présence de chlorure de zinc d'après la méthode de Nencki puis les cétones ont été réduites pour donner les homologues de la résorcine.

L'action antiseptique des substances obtenues varie notablement avec le poids moléculaire de la chaîne qui est ajoutée à la résorcine. Les dérivés propylés et butylés sont respectivement cinq, quatorze et vingt-six fois plus antiseptiques que la résorcine. Ces résultats incitent naturellement à faire des recherches dans cette direction, l'antisepsie vésicale et uréthrale étant un problème du plus haut intérêt pratique.

Ishiwara a étudié plusieurs substances chimiques pour voir l'influence de certains groupements, par exemple : les restes alcoylés (suivant leur nombre et leur position), les fonctions nitrées, aminées, carboxylées. Ses essais ont porté principalement sur les bactéries les moins résistantes, de manière à pouvoir apprécier la moindre différence dans l'action bactéricide.

Au début de ses recherches, il a utilisé une grande variété de micro-organismes, convaincu que certains radicaux, tels que amino, nitro, carboxyle, devaient agir sur certaines bactéries et non pas sur d'autres. Par la suite, il a remarqué que toutes les bactéries étaient influencées par la même substance ; en un mot, quand une substance chimique agit sur une certaine bactérie, elle agit aussi sur toutes les autres (c'est en contradiction avec Morgenroth). Il observe toutefois de légères différences. Le gonocoque est le moins résistant, le staphylocoque est très résistant.

Voici un résumé des recherches d'Ishiwara :

1° Les dérivés aminés et alcoylés du benzol n'ont pas d'action bactéricide. Toutefois, si les deux groupes sont fixés sur la même molécule (alcoylé et aminé), on voit apparaître l'activité. Exemple : la toluidine. L'azo et l'azoxybenzol sont très puissants. La fonction nitrée a à peu près la même action bactéricide que l'alcoylée.

2° *Alcoyl.*—L'alcoyl-benzol n'a pas de pouvoir antiseptique, mais si une fonction phénolique se trouve sur la molécule, l'alcoyl augmente le pouvoir antiseptique du phénol de trois à six fois. L'éthyle agit deux fois plus que le méthyle. Le pouvoir augmente avec le poids moléculaire jusqu'à une certaine limite (butyle).

3° *Fonction phénolique.*— C'est l'hydroquinone qui a la plus forte action antiseptique, la résorcine la plus faible (parmi les phénols à 1, 2 et même 3 fonctions phénoliques). La fonction aldéhyde augmente l'action plus que l'hydroxyle, mais moins que la fonction carboxylée.

4° *Fonction acide carbonique et sulfonique.*— Elle augmente l'action bactéricide jusqu'à cent fois, même dans la série du méthane. Deux COOH agissent deux fois plus qu'un seul.

5° *Fonction cétonique.*— L'influence est très faible ainsi que celle du cyan- et celle du rhodan-, mais celle du thio- est très puissante.

6° *Halogènes.*— De tous les halogènes, à l'état de liberté, le chlore est le plus actif et l'iode le moins, mais en combinaison l'iode augmente jusqu'à cent fois le pouvoir antiseptique.

7° *Position des fonctions.* — Aucune règle.

8° Une augmentation du pouvoir bactéricide par l'addition de radicaux actifs n'a de résultat que pour les deux premières substitutions, une troisième et une quatrième n'augmentent pas l'action. C'est ainsi que dans les phénols l'action atteint son maximum avec le

diphénol. L'acide monochloracétique agit quatre fois plus que l'acide acétique, mais les acides dichloro- et trichloro-acétiques ne sont pas plus puissants.

9° Quand l'action bactéricide d'un dérivé du benzol est exaltée par la substitution de deux radicaux actifs (COOH, COH, OH, NO^2, etc.), on n'augmente plus son pouvoir antiseptique par l'introduction de plus de trois radicaux identiques à l'un d'eux. Par contre, si on introduit un radical tout à fait différent — par exemple, un halogène, un métal ou du soufre — l'action bactéricide est parfois très modifiée.

10° Parmi les dérivés métallo-organiques, le plomb, le bismuth, le potassium, ne jouent aucun rôle ; l'aluminium, le fer, le zinc, l'argent, le mercure, surtout ce dernier, ont une très grande influence.

11° On ne peut pas affirmer l'action bactéricide élective d'un radical déterminé. Le gonocoque, toutefois, semble plus sensible aux médicaments et en particulier au mercure.

Les dérivés mercuriels essayés sont : quelques produits minéraux, puis le phénol-mercure, le benzoate-, le résorcine-, le salicylate-, le chloro-crésol,- le diphénol-mercure (dix fois plus actif que la dioxynaphtaline).

Le plus puissant est le mercure disulfochloroaminotoluol. La dose toxique pour une souris de 15 gr. est 1 cK^3 d'une solution à 1/1.000. Il tue les streptocoques à une dilution à 1/10.000 dans des expériences faites *in vivo* sur la souris par la méthode de Morgenroth. C'est une substance nouvelle dont la formule n'est pas donnée et sur laquelle une communication ultérieure sera faite.

II. PROTOZOAIRES

Action des matières colorantes et des dérivés de la quinine sur les paramécies, les plasmodes, etc.

Les premières recherches de chimiothérapie sur les matières colorantes avaient été faites par Ehrlich en vue du traitement des trypanosomiases et de la malaria. C'est plus tard, et devant la nécessité d'agir rapidement sur les plaies de guerre infectées, qu'à la suite des travaux de Browning et de Morgenroth elles furent d'un grand emploi comme bactéricides.

Avant d'aborder la question de la chromothérapie des trypanosomiases, nous dirons quelques mots de recherches de Tappeiner, de Iodlbauer et de quelques autres. Confrontées avec les notions que nous possédons déjà, elles fournissent d'utiles enseignements.

Tappeiner a observé que les matières colorantes agissent beaucoup mieux sur les paramécies dans les liquides exposés à la lumière, et que dans ces conditions elles ont une puissance toxique extrême. Ainsi, même à la dilution de 1/2.000.000, l'auramine manifeste une appréciable action : à 1/800.000, les paramécies sont tuées après une heure ; à 1/100.000, l'action est immédiate. Le vert malachite agit à 1/1.500.000 ; la fuchsine, à 1/50.000 ; la parafuchsine est plus active, ce qui montre l'influence défavorable du méthyle (comme on le verra plus loin, la parafuchsine agit également mieux sur les trypanosomiases, mais encore mieux son dérivé chloré : le *tryparosan*).

Le *méthylviolet*, connu sous le nom de *pyoctanin cœruleum*, qui est un mélange de fuchsine penta- et hexa-méthylée, agit à 1/500.000 sur les paramécies en huit heures ; il est, par conséquent, plus actif que la fuchsine.

Notons que, d'après Weber et Krause, le méthylviolet est plus actif que le trypanrot sur les trypanosomiases, et que ce dernier l'est davantage que le tryparosan.

La méthylation n'a donc pas d'influence défavorable. Or, quand il s'agit de l'arsenic, des faits nombreux montrent que c'est le contraire.

Toutefois, la création d'un ammonium quaternaire (vert méthyle) sur le violet, diminue l'action (EISENBERG).

Dans la série de l'acridine, la benzoflavine (phényldiméthyldiaminoacridine) agit sur les paramécies à la dose de 1/5.000.000 (à la condition d'exposer le mélange à la lumière) ; elle est cependant peu active sur la malaria (MANNABERG). Elle le serait également fort peu sur les bactéries (RÖMER).

A propos de la malaria, dont l'agent infectieux se rapproche par certains côtés des paramécies, signalons que le bleu d'aniline (triphénylfuchsine) serait, d'après IVANOFF, actif contre cette infection à la dose de 0,60 à 1 gramme par jour. Cette matière colorante avait déjà été essayée en 1889 par PENZOLDT, qui avait constaté que son action bactéricide était assez puissante.

Oxazines. — L'aminonaphtyldiéthylaminooxazine est deux fois plus active que le bleu de méthylène sur les paramécies (1/8.000.000).

N

$(C^2H^5)^2N$ NH^2

O

SO^3 H

Thiazines. — On sait depuis longtemps que le *bleu de méthylène* agit sur la malaria (EHRLICH).Il est plus actif que la quinine sur les plasmodes des oiseaux. Son action bactéricide est inférieure à celle du méthylviolet (Stilling).

Le *bleu de toluidine* qui en diffère essentiellement par la présence d'un méthyle dans le noyau et d'une fonction aminée libre, serait plus ou moins actif que le bleu de méthylène, suivant l'espèce bactérienne (RÖMER, EISENBERG).

Mais pour avoir une idée juste des relations entre la constitution et l'action, il faudrait essayer les diaminothiazines et, successivement, toutes les méthyl-amino-thiazines, puis les aminothiazines méthylées dans le noyau. On a l'impression qu'une étude systématique bien faite, portant exclusivement sur une couleur et ses dérivés immédiats, serait plus utile que ces investigations dans des domaines tellement différents.

La trypaflavine a été employée dans le traitement de la malaria. KALBERLAH injecta 50 cm³ d'une solution à 0,5 % ; il fit six injections avec des intervalles de trois jours en commençant par 0,05 et monta jusqu'à 0,25. Par la voie buccale on en donne 4 fois par jour 0,50, trois jours de suite, on interrompt trois jours, jusqu'à concurrence de 20 gr.

Ce produit provoque souvent des vomissements. Tout récemment, pour obvier à cet inconvénient, on a préconisé un mélange de trypaflavine et d'albumine (Brevet HACCO, Suisse).

Safranines. — Une safranine isomère de la benzoflavine dans laquelle les CH^3 et les NH^2 sont inversés, a été étudiée par BRIEGER et KRAUSE *(loc.cit.)* qui lui ont donné le nom de *trypasafrol* et dont une variété est le novotrypasafrol. Comme son nom l'indique, il a une certaine action sur les trypanosomes.

Sur les paramécies, le trypasafrol agit à la dilution de 1/10.000 à l'ombre, et de 1/200.000 à la lumière.

Fluorescéine. — Les résultats sont encore plus nets avec les dérivés de la fluorescéine et, ici, on voit nettement apparaître l'influence de certaines substitutions. Le tableau suivant. qui indique la dilution agissant sur les paramécies en vingt-quatre heures, en fournit la preuve.

	Ombre	Lumière
	—	—
Fluorescéine	1/5.000	1/8.000
Tètrabromofluorescéine (éosine)	1/2.000	1/50.000
Tètraiodofluorescéine (érythrosine)	1/4.000	1/120.000
Dichlorotètrafluorescéine (bengale G)	1/30.000	1/200.000
Tètrachlorotètraiodofluor (bengale B). . .	1/50.000	1/1.000.000

L'action des dérivés de la pyridine et de la quinoléine sur les paramécies était intéressante à connaître, puisque la quinine contient un de ces noyaux ; elle a surtout été étudiée par Grethe et par Tappeiner.

Le produit qui agit le mieux est la phénylméthoxyquinaldine :

CH^3

CH^3O CH^3

N

Puis viennent, par ordre décroissant :

Les phénylquinaldine, phénylquinoléine, tètrahydrophénylquinoléine, quinine, cinchonidine, cinchonine, méthoxylépidine. (1)

Les dérivés de la pyridine sont très peu actifs.

La phénylquinaldine n'agit pas sur la malaria (Mannaberg).

Il serait intéressant d'essayer les homologues supérieurs de la phénylméthoxyquinaldine (éthoxy, propyloxy, etc.).

Une deuxième étude de Fairbrother et Renshaw, faisant suite à celle que nous avons signalée, porte sur les protozoaires. L'espèce employée fut une paramécie. Quelques recherches ont été faites également sur des ciliés (vorticelle), sur des filaires et enfin sur le *Tr. Venezuelense.*

Action sur les paramécies. — On commence par essayer la matière colorante à la dilution de 1/200 ; quand après un contact de 15 minutes, il n'y a pas d'action, le colorant est rejeté ; s'il y a action, on l'essaye à 1/1.000, 1/2.000 jusqu'à 1/20.000.

Les meilleures matières colorantes sont : le bleu-Nil-A, le bleu-Nil-2 B, bleu de Meldola, auramine-O, violet éthyle, vert malachite, magenta, deux séries de violet. Ces colorants agissent à la dilution de 1/20.000. L'action a lieu immédiatement.

Enfin, une combinaison de bleu de Meldola et de chlorure de zinc amène la mort immédiate des paramécies à 1/80.000 et même, en prolongeant l'action, à 1/160.000.

Il faut distinguer entre les matières colorantes qui agissent :

1° A la fois sur les bactéries et sur les protozoaires ;

2° Seulement sur quelques bactéries mieux que sur d'autres ;

3° Mieux sur les protozoaires que sur les bactéries.

Ainsi l'auramine et le cristal violet agissent aussi bien sur les deux organismes. Les oxazines (bleu Nil, Meldola) agissent beaucoup mieux sur les protozoaires que sur les bactéries.

Dans la longue série des bactéries, il y a également de très grandes différences. La principale existe entre les bacilles acido-résistants et les autres.

Les auteurs ont fait quelques essais de toxicité sur les poissons, les souris, les lapins et les chiens. La solution pour les poissons était de 1/20.000.

Voici par ordre décroissant le degré de toxicité qui est mesuré par le nombre de minutes de survie des poissons :

(1) Un antiseptique puissant, d'un emploi très étendu, est l'oxyquinoléine (quinosol) ; un autre de la même famille l'iodo-oxyquinoléine (yatrène) est également préconisé contre l'ambiance intestinale, mais la série de l'oxyquinoléine n'a pas donné lieu à des recherches systématiques.

Vert brillant	90 minutes.
Bleu de méthylène	50 heures.

Les autres produits s'étagent entre ces deux extrêmes dans l'ordre suivant : safranine N° 6, bleu de Meldola, N-S-violet, violet de méthyle, safranine N° 7, auramine-O.

La souris supporte :

Auramine-O	0 gr. 24 par kilo	: mort en 30 minutes.	
Bleu de Meldola	0 gr. 25 —	— 15 —	
— méthylène.	0 gr. 25 —	— le lendemain.	
Bleu-Nil	0 gr. 25 —	survie.	

LES DÉRIVÉS DE LA QUININE ET LA MALARIA

La chimiothérapie de la malaria n'est pas une chose aisée. D'abord il y a trois sortes de parasites donnant trois maladies différentes : tierce bénigne, tierce maligne, fièvre quarte, et on sait aujourd'hui, d'une manière définitive, que si la quinine agit sur les trois formes, il n'en est pas de même des autres médicaments. En particulier, les arsenicaux : arsénobenzol, stovarsol, n'ont d'influence que sur la tierce bénigne. En outre, les essais directs sur l'homme exigent des déplacements coûteux et une grande compétence des médecins locaux, les trois formes étant souvent mélangées chez un même individu ; enfin les réinfections sont fréquentes.

Or, certains oiseaux sont souvent infectés par des hématozoaires qui ressemblent beaucoup à ceux de la malaria. On peut faire des passages sur des oiseaux élevés en cage (pour éviter les infections mélangées) en particulier sur les serins (voir à ce sujet, les mémoires des frères SERGENT, *Annales de l'Institut Pasteur* 1907 et 1921).

Comme il s'agit d'un hématozoaire qui n'est pas sensible aux arsenicaux (du moins au stovarsol) on peut espérer que les médicaments qui agiront sur lui influeront aussi sur la marche de la tierce maligne, qui est la plus grave des trois formes de la malaria. Enfin, on peut cultiver certains plasmodes et faire des essais *in vitro*. On possède donc, malgré tout, quelques éléments de travail pour des recherches expérimentales. Quand on songe à la gravité de la malaria, la plus redoutable des maladies tropicales, on peut être surpris que ces recherches ne soient pas plus étendues et plus longtemps poursuivies. On se heurte à l'éternelle question d'argent. Les oiseaux coûtent fort cher, ils sont très fragiles, parfois des épidémies les déciment sans laisser un seul survivant, les infections de passage sont lentes à se développer, etc.

Et enfin, quand on a fait beaucoup de tentatives, on s'aperçoit que le médicament qui agit le mieux sur l'oiseau ne donne rien chez l'homme. Il faut donc des chimistes, des bactériologistes, des cliniciens. Les hommes compétents existent, mais peu nombreux, accaparés par des tâches multiples et par les soucis de l'existence. Il serait à souhaiter qu'une partie des sommes consacrées par la Société des Nations à des missions utiles, sans doute, mais onéreuses, allassent vers nos laboratoires auxquels il semble que l'on ne pense jamais, comme si l'objet principal de la science n'était pas de donner à l'homme les moyens de vivre en bonne santé et même tout simplement de vivre.

Ce qu'il y a de plus curieux, dans le cas particulier de la malaria, c'est que tous les moyens de la guérir sont exclusivement du domaine de la chimie.

Actuellement, en effet, les médicaments employés (avec plus ou moins de succès) sont : la quinine et les autres alcaloïdes du quinquina, le bleu de méthylène, la trypaflavine, le mercurochrome, l'arsénobenzol et le novarsénobenzol, le stovarsol (acide acétylaminophénol-arsinique)

La quinine est naturellement de beaucoup celui qui est le plus utilisé et l'énormité même de son chiffre de vente (près de 600.000.000 de francs par an) donne une idée de l'extension de la maladie.

Pendant longtemps (et encore maintenant) les exigences des pharmacopées obligeaient les fabricants à mettre en vente une quinine très pure ; on rejetait les autres alcaloïdes. Du

reste, la culture du quinquina tendait, par des sélections, à augmenter le rendement en quinine. Aujourd'hui on est d'accord, surtout à la suite des travaux de Moore, de Marchoux, etc. (voir le rapport de Giemsa à la Société des Nations), pour préconiser l'emploi de mélanges à base de quinine, de cinchonine, de quinindine, en somme des alcaloïdes totaux de certains quinquinas.

Cependant, avant que l'emploi de ces alcaloïdes ne se généralise, il faudra sans doute beaucoup de temps et l'on continuera pendant de longues années à gaspiller de la main-d'œuvre et de l'argent.

Il y a déjà bien longtemps, Grimaux et Arnaud ont préparé, en partant de la cupréine, les homologues de la quinine : quinéthyline, quinopropyline, etc. Ils avaient observé que leur action fébrifuge était supérieure à celle de la quinine. Depuis, les travaux de Giemsa et Werner ont confirmé la supériorité de la quinéthyline. Malheureusement, la cupréine, seule source de la quinéthyline, est introuvable, et la déméthylation de la quinine fournit non pas la cupréine mais son isomère l'apoquinine. Il est vrai que l'apoquinine elle-même peut être un point de départ intéressant. C'est ce qui ressort des travaux récents de Giemsa qui semblent remettre en question l'identité de cet alcaloïde. Dans tous les cas, on peut dire ceci : la quinine et les autres alcaloïdes du quinquina constituent des matières premières très abondantes, et avant de chercher des produits synthétiques, on pourrait augmenter l'efficacité des alcaloïdes naturels (1). Dans cette voie, Oechslin avait tenté une synthèse des plus judicieuses, en associant l'arsenic à la quinine (éther benzarsinique de la quinine) ; malheureusement cette combinaison est très toxique. Il faudrait sans doute étendre ces recherches à d'autres acides que l'acide benzarsinique. Tout récemment, Erben et Schniderschitsch ont préparé un azoïque de la quinine et de l'atoxyl, mais les essais thérapeutiques n'ont pas été publiés.

Nous signalerons également les recherches de Jacobs et Heidelberger, qui n'ont pas donné lieu à des publications thérapeutiques.

DÉRIVÉS DU MERCURE

La mercurisation, c'est-à-dire l'introduction du mercure comme partie intégrante dans une molécule, est une opération des plus faciles. Aussi le nombre des dérivés mercuriels connus est-il très élevé. Cependant l'étude systématique des rapports entre leur constitution et leur action thérapeutique est fragmentaire, parce que, dans ce domaine, comme dans celui des matières colorantes, les recherches ont été trop éparpillées.

Les principaux emplois du mercure sont : le traitement de la syphilis, presque aussi vieux que la maladie elle-même, et l'antisepsie des plaies qui est d'origine moderne. Mais tout récemment, l'attention a été attirée sur une matière colorante mercurielle : le *mercurochrome* (mercure-dibromo-fluorescéine) pour le traitement de la malaria.

Suivant qu'on envisage ces trois utilisations, la direction à donner aux recherches ne peut être la même. Dans le premier et le troisième cas il faut trouver des substances répandant dans toutes les parties de l'organisme des quantités suffisantes du métal pour agir sur les parasites sans arrêter les fonctions cellulaires ; et alors, ou bien on peut envisager des produits à action extrêmement rapide, s'éliminant très vite sans laisser de trace, ou au contraire, la formation de dépôts mettant en liberté, d'une manière continue, une petite quantité du principe actif : le cyanure de mercure et le calomel réalisent assez bien ces deux principes.

Si on a en vue l'action antiseptique locale : pansement des plaies de peu d'étendue, lavage des mains, stérilisation des instruments, etc., on doit se préoccuper surtout de la puissance bactéricide et de l'innocuité pour les tissus et pour les objets que l'on désire désinfecter.

On retrouve, en somme, les deux orientations des recherches sur les matières colorantes.

Il y a cependant, dans la manière de se comporter des substances mercurielles vis-à-vis des réactifs, quelques particularités qui devraient orienter les investigations.

(1) Cette efficacité est réellement très faible ; elle est même mise en doute par beaucoup de malarologues éminents.

On peut diviser les combinaisons mercurielles en plusieurs catégories suivant qu'elles sont décomposées :

1° Par la soude en donnant de l'oxyde de mercure HgO ;

2° Par les sulfures alcalins à froid (et non par les alcalis) en donnant du sulfure de mercure : citraconate de mercure ;

3° Par les sulfures à chaud (à froid il y a production de sulfures complexes dans lesquels le mercure reste attaché à la molécule) : thioglycolate de mercure ; thiosalicylate de mercure, etc. ;

4° Par l'hydrosulfite à froid avec libération d'une partie du mercure, l'autre partie restant attachée au carbone pour relier ensemble deux noyaux : (chlorure de phénylmercure) ;

5° Par l'hydrosulfite à chaud (diphénylmercure) ;

Sauf quelques exceptions qui demanderaient à être étudiées attentivement (voir Blumenthal) les dérivés des deuxième et troisième catégories, et sans doute de la quatrième, sont toxiques, à peu de choses près, en proportion de leur teneur en mercure.

Dans les deux dernières catégories (mercure complètement dissimulé) on rencontre des substances très toxiques et d'autres absolument dépourvues de toxicité, bien qu'elles contiennent 50 % de mercure et même davantage (acide mercure dipropionique. — E. Fischer).

C'est donc bien dans ce domaine qu'à notre avis, la chimiothérapie peut trouver le champ le plus vaste et le plus fertile.

Il est nécessaire d'introduire ici une notion intéressante. Dans une substance organique mercurielle, la liaison du mercure peut résister parfaitement aux agents que nous avons énumérés (NaOH, H^2S, hydrosulfite à froid, etc.) et cependant la molécule, du fait même de sa constitution, peut être très fragile vis-à-vis d'autres agents, par exemple les agents d'oxydation. C'est le cas d'une substance qui n'est pas sans analogie avec le 606 : le *diamino-dioxymercurobenzol* (Fourneau et Vila) :

$$\begin{matrix}(4)\ NH^2 \\ (1)\ HO\end{matrix}\!\!>C^6H^3.\ \underset{4}{Hg}.\ C^6H^3\!<\!\!\begin{matrix}NH^2\ (4) \\ OH\ (1)\end{matrix}$$

On le prépare en réduisant à chaud l'acétate de mercurenitrophénol par l'hydrosulfite, dans des conditions où la stabilité de la liaison mercurielle apparaît par conséquent comme bien établie. Cette substance, abandonnée à l'air, surtout en présence de la moindre trace d'alcali, s'oxyde, se détruit et abandonne son mercure avec facilité. Aussi, elle est bien plus toxique que l'acide mercuredibenzoïque ou que l'acide mercuredianthranilique. Elle l'est presque autant que les dérivés où le mercure est lié par une seule valence à la molécule organique.

L'acétylation de la fonction aminée, en rendant la molécule plus stable, diminue notablement la toxicité.

Tandis qu'avec le dérivé non acétylé on ne guérit un lapin syphilitique qu'en lui administrant des doses mortelles, avec le dérivé acétylé, l'écart est assez grand pour qu'on puisse débarrasser l'animal de ses spirochètes, sans le tuer. Cet exemple est peut-être le plus net d'une relation entre l'action d'une substance mercurielle et sa constitution.

Ce qui complique singulièrement les essais de chimiothérapie dans le domaine du mercure, c'est la forme de l'intoxication mercurielle. En général, ces dérivés ne provoquent pas d'effets généraux sur la respiration, le système nerveux central, la circulation, etc., sauf à des doses très élevées ; ils agissent principalement sur l'intestin, sur les reins, sur les fonctions hépatiques en troublant fortement les phénomènes digestifs ; les animaux peuvent survivre longtemps à l'administration d'une dose sûrement mortelle. On voit des lapins, par exemple, végéter pendant deux mois à la suite de l'injection d'une faible quantité de salicylate de mercure (ou de n'importe quel autre sel), leur poids diminue de jour en jour, ils atteignent, avant de mourir, un degré de cachexie effrayant, ne gardant littéralement que les os et la peau. Pendant tout ce temps, ils sont souvent débarrassés de leurs lésions infectieuses (chancres, spirilloses) mais on conçoit que le rapport entre l'action thérapeutique et la toxicité soit difficile à établir et qu'il puisse varier d'un expérimentateur à l'autre.

On devrait donc se mettre d'accord sur ce qu'on entend par « toxicité d'un produit mercuriel ». En général, quand l'amaigrissement dure plus de six à huit jours, les lésions sont permanentes et l'animal ne reprend jamais l'état normal, aussi pourrait-on dire que la dose tolérée est celle qui ne fait pas maigrir l'animal plus de huit jours, après quoi il doit reprendre peu à peu son état antérieur.

La répartition du mercure dans l'organisme est fonction de la constitution de la molécule. En général, les dérivés où le mercure est lié à deux carbones se répartissent suivant la position et la qualité des fonctions chimiques. Le mercure fait partie intégrante de la molécule, au même titre que le carbone, l'hydrogène, et il peut parfaitement être éliminé sans avoir à aucun moment abandonné le complexe carbonique. Nous avons vu que, même dans cette série, il y avait des exceptions et que l'on pouvait y rencontrer toute une gamme de substances toxiques.

Ce que nous venons de dire résume nos connaissances dans le domaine du mercure. Voyons, maintenant, quelques points particulièrement étudiés ou, du moins, plus particulièrement instructifs.

Les premières recherches systématiques, relatives à l'influence de certains groupements ou fonctions, sur l'action bactéricide (staphylocoque doré) des molécules mercurielles, ont été faites surtout par Schrauth et Schoeller. Les auteurs se sont servis des méthodes au fil de soie ou aux perles de verre dépoli. Elles ont l'avantage de supprimer l'action ultérieure de l'antiseptique, car une fois qu'on a trempé le fil de soie ou les perles dans le milieu infecté en présence d'antiseptique, on peut les retirer, les laver soigneusement sans enlever les micro-organismes qui y sont attachés. En transportant ensuite les fils dans des milieux de culture appropriés, on voit si les bactéries ont été tuées ou non (technique de Kronig.)

Voici les produits qui ont été essayés : l'hydrate de *mercure-benzoate de sodium,* HOHg. $C^6H^4.CO^2Na$, les dérivés où *l'oxhydryle est remplacé par Cl ; Br, I, Cy,* par du véronal, par de l'acide aminooxyisobutyrique, de l'hyposulfite et par du soufre. Les solutions ont été faites au N 1/80 (100 cm³ contenant 0 gr. 25 Hg) et l'action sur les cultures a duré d'une minute à vingt minutes. Tandis que l'action bactéricide reste à peu près la même pour tous les dérivés, jusqu'à celui du véronal inclusivement, celle des thiosulfates, des sulfures, ainsi que celle du mercure-dibenzoate de sodium, est très notablement diminuée.

Dans la deuxième partie de leur travail, les auteurs ont étendu leurs recherches à l'influence exercée par des modifications apportées au noyau. Ils ont introduit *dans la molécule de l'iode, du chlore, des CH^3, des fonctions phénoliques méthoxylées, sulfonées, aminées,* etc. Toutes les modifications étaient faites dans la position ortho par rapport à la fonction acide carbonique, l'influence des positions étant très remarquable, ainsi que le prouve l'exemple suivant.

Tandis que le dérivé mercuriel de l'acide para-anisique n'agit qu'au bout de vingt-cinq minutes sur les staphylocoques, le dérivé de l'acide méthylsalicylique (isomère ortho) agit déjà en sept minutes.

Dans cette seconde partie de leur travail, les auteurs ont surtout employé la méthode des perles dévitrifiées et fait agir leurs antiseptiques sur des cultures de staphylocoques et de bactéridies charbonneuses. Ils ont constaté que :

1° L'introduction des halogènes (Cl et I), des groupes méthylés et méthoxylés dans le noyau benzénique de l'oxymercure-benzoate de sodium, augmente très notablement l'action désinfectante ;

2° L'introduction d'une fonction phénolique (salicylate de mercure, fonctions sulfonées) affaiblit au contraire le pouvoir antiseptique ;

3° L'action bactéricide est également diminuée par l'introduction d'une fonction aminée. L'alcoylation de la fonction aminée la fait remonter ;

4° Par contre, l'introduction d'un substituant acide dans la fonction aminée (phénylglycine) l'abaisse de nouveau.

Voici la liste des produits essayés : *oxymercurebenzoate de sodium* ; *dérivés chlorés, iodés, méthylés, méthoxylés, phénoliques, méthylphénoliques (orthocrésoliniques), sulfosalicyliques*

(en ortho) de cet acide; en outre, les dérivés *oxymercure-anthranilate de sodium, les dérivés méthylés, diméthylés, phénylglycinés correspondants* ; et enfin les *oxymercurephénylglycinate de sodium, méthylphénylglycinate de sodium, dioxymercure-anilidobutyrate de sodium.*

Un autre travail de MÜLLER, SCHOELLER et SCHRAUTH a été surtout fait en vue de déterminer la dose toxique pour le chat de divers sels de mercure en fonction de leur métal. La partie la plus essentielle de ce travail est la confirmation que les produits où le mercure est doublement lié peuvent traverser l'organisme sans qu'aucun symptôme d'intoxication ne se manifeste. Pour tous les autres, le tableau d'intoxication est à peu près le même : quand la dose est élevée, il y a arrêt du cœur ou de la circulation, ou combinaison des deux formes d'intoxication ; à des doses moins fortes on voit apparaître quelques phénomènes généraux qui disparaissent vite, et alors s'introduisent les symptômes habituels d'intoxication chronique : entérite et néphrite.

En général, la dose toxique calculée en mercure, est à peu près la même pour tous les produits où le mercure est lié par une seule de ses valences.

RAIZISS, KOLMER *et* GAVRON *ont surtout étudié des dérivés mercuriels dans la série des acides arylarsiniques,* mais il est bien évident que dans ces substances, la fonction arsinique ne sert pas à autre chose qu'à dissoudre l'ensemble de la molécule.

Leurs recherches ont porté sur les produits suivants :

Acétate de l'acide 3-*nitroarsanilique mercure* (N° 76) ;

$$\underset{1}{C^6H^2}\ (AsO^3H^2)\ \underset{3}{NO^2}.\underset{4}{NH^2}.\ \underset{5}{(HgCO^2CH^3)}$$

Acétate de l'acide 3-*nitro*-4-*hydroxyphénylarsinique* (N° 95) (c'est la substance N° 76 où la fonction aminée est remplacée par OH) ;

Acétate de l'acide 3-5-*dinitrohydroxyphénylarsinique-mercure* (N° 126) ;

Acétate de l'acide 3-*amino*-4-*hydroxyphénylarsinique-mercure* (N° 96). C'est le dérivé correspondant à l'acide aminophénolarsinique, base de la préparation du 606.

Acétate de l'acide 3-5-*diamino*- 4-*hydroxyphénylarsinique-mercure* (N° 125) ;

Acétate de l'acide carbonyephénylarsinique-mercure (acide benzarsinique) (N° 127) ;

Acétate de l'acide diacétyl-3-5-*diamino*-4-*hydroxyphénylarsinique-mercure* (N° 97) ;

Acétate de l'acide 3-*bromoarsanilique-mercure* (N° 121) ;

Acétate de l'acide 3-*bromooxalylarsanilique-mercure* (N° 122).

Ces substances ont été examinées au point de vue antiseptique, aussi bien dans les bouillons habituels à la peptone qu'en présence de sérum, sur les bactéries suivantes : bacille typhique, staphylocoque, bactéridie charbonneuse. En outre, on a déterminé leur toxicité pour les rats et leur action trypanocide vis-à-vis du *Tr. equiperdum* chez les rats blancs.

Pour évaluer l'action antiseptique, on prend 1 cm³ d'une solution étendue ; on le place dans un tube et on y ajoute 5 cm³ d'un bouillon nutritif qu'on additionne de 1/2 cm³ d'une culture de vingt-quatre heures filtrée. Chaque tube est examiné pendant cinq jours et on note la plus grande dilution montrant un retard dans le développement de la culture. Des passages sur des milieux solides ont montré d'une façon régulière que le chiffre obtenu ainsi ne correspondait pas toujours au pouvoir germicide absolu en ce sens que souvent, dans ces conditions, on obtient des colonies. Mais la méthode est simple et rapide et elle permet dans tous les cas d'avoir des résultats comparatifs.

Le tableau suivant montre la valeur comparée des antiseptiques mercuriels par rapport au bichlorure de mercure et au mercurophène.

	Mercure %	Staphylocoque	B. typhique	Bactéridie charbonn.
	—	—	—	—
Bichlorure de mercure	74	1/600.000	1/360.000	1/600.000
Mercurophène.	53	1/2.400.000	1/360.000	1/2.400.000
Nº 76	38.3	1/420.000	1/180.000	1/180.000
Nº 96	38	1/180.000	1/42.000	1/36.000
Nº 96	40.6	1/60.000(?)	1/60.000	1/54.000
Nº 97	36.4	1/420.000	1/180.000	1/2.000.000
Nº 121.	36.1	1/480.000	1/180.000	1/600.000
Nº 122.	32.3	1/540.000	1/180.000	1/180.000
Nº 125.	38.8	1/360.000	1/240.000	1/120.000

Ce qui frappe le plus dans ce tableau, c'est la grande différence qui existe vis-à-vis de diverses bactéries ; ainsi le Nº 97 agit sur la bactéridie charbonneuse au 1/2.000.000 et peut être mis au même niveau que les antiseptiques les plus puissants, alors que sur le bacille typhique, il faut des concentrations de 1/180.000. En général, le bacille typhique est le plus résistant de tous.

Dans un milieu contenant du sérum, l'action bactéricide est très diminuée, ainsi qu'on s'en rendra compte dans le tableau suivant :

	Mercure %	Staphylocoque
	—	—
Bichlorure de mercure	74	1/5.400
Mercurophène.	53	1/6.000
Nº 76	38.3	1/6.000
Nº 96	40.6	1/4.800
Nº 121.	36.1	1/6.000
Nº 123.	32.3	1/4.800
Nº 125.	38.8	1/5.400

Cela seul suffit pour écarter définitivement ce genre de composés mercuriels de tout emploi interne.

La toxicité évaluée d'après leur teneur en mercure est, à peu de chose près la même pour tous ces produits. On observe quelques différences quand l'examen des animaux ne porte que sur un ou deux jours, mais après une dizaine de jours l'équilibre s'établit. La plus forte dose tolérée pour un rat, calculée par kilo d'animal, est de 5-6 mgr. de mercure. Sans doute, y a-t-il une petite différence pour le bichlorure de mercure dont la dose tolérée serait de 3-4 mgr. (toujours évaluée en mercure) et pour le mercurophène dont la dose toxique serait d'environ 8 mgr.

Des essais sur les trypanosomes montrent qu'il est impossible de guérir un animal trypanosomé car on ne peut jamais lui injecter des doses suffisantes de sel mercuriel. Peut-être les résultats sur la spirochétose des lapins seront différents ; jusqu'ici ils n'ont pas été publiés.

Blumenthal et Oppenheim (*Biochem. Z.* 1913), ont comparé, avec Lüdecke, l'action de produits où le mercure est lié par une seule de ses valences avec celle des produits où il est lié par deux valences.

Dans la seconde série ils ont surtout examiné le *diaminomercure-diphényldicarbonate de sodium*. Un lapin de 2 kg. 500 en supporte 1 gr. sans être autrement malade, et un rat 0,2 (Hg 38 %), alors que la plus forte dose supportable de sublimé est 0,02 (soit 0,014 Hg). Ce produit n'a, pour ainsi dire, pas de propriétés antiseptiques.

Le dérivé dinitré correspondant n'est pas beaucoup plus toxique ; on a pu en administrer 0,50, trois jours de suite, à un lapin de 3 kg. Il est plus toxique pour le rat.

Le dioxymercure-diphényl-dicarbonate de sodium (38 % Hg) est plus toxique que les précédents : 0 gr. 1.

On voit par conséquent qu'il y a des différences notables dans l'action de cette série de dérivés. L'influence de NH^2 paraît très forte.

Dans le deuxième groupe où le mercure est lié par une valence, les auteurs ont étudié principalement le salicylate de mercure. 0 gr. 10 tue un lapin de 2 kg. 500. On ne peut pas injecter plus de 0 gr. 05 sans provoquer de troubles graves (c'est environ trois fois la dose de mercure que l'on peut donner sous la forme de bichlorure).

Les auteurs ont essayé également le nitrooxymercurebenzoate de sodium (NO^2-4 ; CO^2 Na-1). Un lapin de 3 kg. supporte un peu plus de 0 gr.040 sous la peau. La dose toxique est évaluée à environ 0 gr. 03, 0,04 pour un lapin de 2 à 3 kg. Une partie de la fonction nitrée est réduite en amino. L'élimination du mercure dure pendant plusieurs semaines. Le mercure s'accumule dans le foie.

L'acétylamino-mercure-benzoate de sodium, auquel les auteurs ont donné le nom de *toxinone*, est toxique à la dose de 0 gr. 08-0,10 pour un lapin de 2 kg. 370, soit environ 0 gr. 05 par kilo. Ces doses sont, évidemment, beaucoup plus élevées que celles du bichlorure de mercure (0 gr. 01 par kilo), mais elles sont sujettes à une sérieuse revision.

BLUMENTHAL a également étudié la répartition du mercure dans l'organisme. Il a vu que le mercure doublement lié s'accumulait dans les organes qu'il n'atteint jamais quand il est à moitié ionisé.

Enfin, nous devons signaler des complexes mercuriels très intéressants qui semblent ouvrir un champ presque illimité. Ce sont, d'une part les azoïques mercuriels du type : RN = N C^6H^3 (HgOH) (NH $COCH^3$)(HÜSGEN ; ils sont solubles dans les lipoïdes et par cela même se répartissent dans les organes où d'habitude le mercure ne va pas ; et, d'autre part, les matières colorantes mercurielles (mercurochrome, etc.).

Nous ne parlons pas, naturellement, des travaux purement chimiques. L'ouvrage de WHITMORE est très complet à cet égard.

En résumé, si bien des recherches ont déjà été faites dans la voie des antiseptiques locaux mercuriels (et plusieurs dérivés mercuriels ont eu une utilisation, restreinte il est vrai, en chirurgie), on peut dire qu'en dehors de quelques résultats favorables peu nombreux, on n'a pas encore trouvé de substances mercurielles pouvant être employées dans le traitement de la syphilis ou des trypanosomiases dans les mêmes conditions que le bismuth ou l'arsenic ; et, qu'en général, quand on a réussi à guérir des chancres syphilitiques des lapins ou n'importe quelle autre infection expérimentale(trypanosomiases),c'est toujours à des doses très voisines de la dose toxique. Enfin, les propriétés bactéricides puissantes du mercure n'ont pu être utilisées pour l'antisepsie interne.

Il serait utile d'entreprendre les recherches dans les directions suivantes :

1° Etendre l'étude faite par SCHOELLER et SCHRAUTH, en prenant comme base un complexe mercuriel quelconque, par exemple l'aminophénol-mercure, et en complétant l'essai sur les cultures, d'une étude chimiothérapeutique sur les animaux infectés ;

2° Voir s'il y a vraiment des différences de toxicité entre les dérivés où le mercure est lié par une seule de ses attaches au carbone, et, pour cela, éliminer autant que possible la toxicité propre aux noyaux carbonés eux-mêmes ;

3° Etudier la mercurothérapie des spirilloses et des protozoaires dans le sens des travaux d'EHRLICH ;

4° Voir si l'introduction, dans une molécule déjà active, du mercure lié par ses valences, peut augmenter notablement l'action thérapeutique ou en modifier le sens (spécificité).

Les matières colorantes dans la chimiothérapie des trypanosomiases

Sept matières colorantes ont trouvé un emploi plus ou moins étendu, plus ou moins éphémère, dans le traitement des trypanosomiases. Ce sont : le *tryparosan* (EHRLICH), qui appartient à la série du triphénylméthane ; le *trypanrot* (EHRLICH) et le *nagarot* (2-3-6-naphtylaminodisulfonique-azo-benzidine) (EHRLICH) ; le *trypanblau* (NICOLLE et MESNIL), qui sont des azoïques de la benzidine et de la toluidine ; le *trypanviolet* (diazoïque de la diamino diphénylurée) (NICOLLE et MESNIL) ; le *tryposafrol* (novotryposafrol ?) (BRIEGER et KRAUSE) qui fait partie de la série des safranines ; enfin, la *trypaflavine* (EHRLICH et GONDER), qui appartient à la série de l'acridine.

Seuls le trypanblau et le trypanviolet sont actuellement utilisés, non pas, à proprement parler, dans le traitement des trypanosomiases mais dans celui des maladies très voisines, les piroplasmoses. Ce sont, en effet, les seuls médicaments efficaces dans ces affections.

On voit donc que les propriétés trypanocides sont assez répandues parmi les couleurs.

Nous ne dirons que quelques mots de chacune d'elles et nous insisterons surtout sur celles qui dérivent des diazoïques de la benzidine (ou de la toluidine) et de la diaminodiphényl-urée, car les recherches qui sont à la base de leur découverte sont parmi les plus importantes qui aient été faites dans le domaine de la chimiothérapie des trypanosomiases et les seules, en somme, assez étendues et assez complètes pour pouvoir servir à établir des relations entre les fonctions chimiques et l'action thérapeutique. En outre, elles constituent comme une espèce de pont entre tout le groupe des matières colorantes et la série des urées substituées à laquelle appartient le 205 Bayer.

Tryparosan. — La fuchsine et la para-fuchsine (triaminotriphénylméthane) sont toutes deux actives contre les trypanosomes : WEBER, KRAUSE, EHRLICH, BRODEN, RHODAIN, RÖHL, etc.

La para-fuchsine, d'après KRAUSE, est plus active que la fuchsine ; par contre, la *méthylation des fonctions aminées augmente la toxicité et l'action irritante.*

L'introduction du chlore dans le noyau de la fuchsine conduit au *tryparosan* (la place du chlore n'est pas bien déterminée) (BENDA, RÖHL), qui est la première matière colorante avec laquelle on ait réussi à stériliser l'animal par une seule injection ; elle agit également par la voie buccale (cakes).

Ce qu'il y a à noter avec cette couleur, c'est que l'injection d'une dose insuffisante pour guérir d'emblée la souris, donne aux rechutes la forme d'une maladie chronique. Ce phénomène, surtout étudié par WERBITZKY (élève d'EHRLICH), étendu par lui au domaine des oxazines, est d'un grand intérêt pour la biologie des trypanosomes. Il est certain qu'une fonction importante de ces parasites est touchée par la matière colorante et que le caractère pathologique est devenu permanent.

Un dérivé tétraméthyl-aminé du triphénylméthane, le *vert malachite,* a une certaine action trypanocide (WENDELSTADT, EHRLICH). Le dérivé tétraéthylé ou *vert brillant* a une action comparable, mais un peu plus forte cependant (WENDELSTADT).

La *trypaflavine,* préparée par BENDA sous une forme très pure et expérimentée par GONDER en même temps que des pyronines et des oxazines, semble agir d'une façon très spéciale sur les trypanosomes, car la couleur se concentre sur le blépharoblaste. La dose de la trypaflavine tolérée par un rat de 35 gr. est de 0,03 à 0,04.

Le *tryposafrol* est une safranine (diazine) de constitution inconnue, mais probablement très proche parente de la benzyl- et de la phényl-diméthyldiaminodiphényl-diazine (BRIEGER et KRAUSE). D'après ces auteurs, il agirait par la voie buccale, mais cela n'a été confirmé ni par RITZ ni par WERNER.

Nous arrivons maintenant aux recherches de NICOLLE et MESNIL. Elles ont porté exclusi-

vement sur les azoïques, produits d'accouplement de la benzidine ou de bases très voisines, telles que diaminodiphénylamine, diaminostilbène, diaminodiphénylurée, diaminoglycoléthyle, etc., avec les acides aminosulfoniques appartenant principalement à la série du naphtalène.

Parmi les matières colorantes dont il est question dans le travail de NICOLLE et MESNIL, il faut considérer d'une part la nature des bases, de l'autre celle des acides naphtaléniques. Nous suivrons pas à pas, en empruntant le plus souvent le texte même des auteurs, la série des considérations qu'ils ont développées.

RECHERCHES SUR LES COLORANTS AZOÏQUES SYMÉTRIQUES.

Étude des chaînes latérales.

Chaînes benzéniques. — Lorsqu'une base diazolée (du groupe de la benzidine) se trouve copulée avec un phénol ou une amine benzéniques, la couleur résultante ne manifeste aucune activité.

Les « mauvaises chaînes » naphtaléniques sont celles qui ne contiennent pas le groupe NH^2 *ou qui, le contenant, n'offrent pas, d'autre part, aux moins deux* SO^3H. Elles sont représentées (entre autres) par les trois classes suivantes de corps :

1º Naphtols et leurs dérivés sulfonés, dioxynaphtalènes et leurs dérivés sulfonés, c'est-à-dire : β-naphtol, β-naphtolmonosulfo 2,6 (acide S de Schäffer) ;

2º Naphtylamines et leurs dérivés monosulfonés ;

3º Amidonaphtols monosulfonés.

On rencontre les « *bonnes chaînes* » *naphtaléniques* avec une fréquence variable soit parmi les naphtylamines, amidonaphtols et naphtylènediamines disulfonés, soit parmi les naphtylamines trisulfonées. Les colorants, engendrés par l'union de ces corps avec les bases benzidiniques, teintent presque toujours les animaux, toujours lorsqu'ils sont actifs.

1º Les α-naphtylamines disulfo représentent les moins efficaces des « bonnes chaînes » ; la meilleure d'entre elles est le type 1.5.7 (avec la benzidine).

2º La β-naphtylamine disulfo-2-6-8 ou acide G. ou Y n'a donné qu'un retard de vingt-quatre heures (avec la toluidine) ; la β-naphtylamine disulfo 2.3.7 ou acide D a donné trente-six heures avec la benzidine et rien avec la dianisidine et la toluidine ; la β-naphtylamine disulfo 2.5.7 a donné cinq jours avec la benzidine. Les β-naphtylamines disulfo se présentent mieux que les α-naphtylamines correspondantes. Le type 2.3.6 ou acide R a été étudié, copulé avec neuf bases diazotées diverses. Comme toutes les « bonnes chaînes », il se trouve influencé, dans son activité, par la nature de la base à laquelle on l'unit. Inefficace avec la benzidine-m-sulfo et disulfo, les benzidines sulfone et sulfone-o-disulfo, il demeure médiocre avec la benzidine-o-disulfo, s'améliore avec la dichlorobenzidine, encore plus avec la toluidine pour devenir bon avec la benzidine-o-monosulfo.

3º Amido naphtoldisulfo. Le meilleur de tous est, sans contredit, le type 1.8.3.6 ou acide H. La nature des diazos auxquels on combine l'amidonaphtoldisulfo 1.8.3.6 offre une grande importance. Si on envisage d'abord la triade classique : benzidine, dianisidine, toluidine, on voit que l'activité des composés, engendrés par leur union avec l'acide H, croît de la benzidine à la toluidine. Si on examine maintenant l'influence de diverses substitutions dans la molécule de la benzidine, on trouve que l'on augmente considérablement l'efficacité des couleurs par l'introduction de deux atomes de chlore, et qu'on la réduit à zéro quand il s'agit de deux groupes o-bromo et, *a fortiori*, de quatre. La toluidine perd énormément lorsqu'elle passe à l'état de toluidine o-dichloro ou méta-disulfo.

La p-diaminodiphénylurée représente un diazo des plus intéressants ; la substitution de CS à CO (c'est-à-dire de S à O), qui en fait la p-diaminodophénylthiourée, abaisse fortement son activité ; *quant à la m-diaminodiphénylurée, elle se montre quasi inefficace.*

Les amidonaphtols disulfo peuvent s'unir aux diazos, non seulement en milieu alcalin mais encore en milieu acide. Le mode d'insertion de l'azogroupe se trouve alors complètement

interverti. Que va-t-il en résulter, au point de vue des propriétés thérapeutiques ? Pour s'en faire une idée, il suffit de comparer entre eux les deux composés suivants :

Dichlorobenzidine + acide H cop. en milieu alcalin.
Dichlorobenzidine + acide H cop. en milieu acide.

Le premier donne des solutions d'un bleu violet foncé, opaques même à la lumière ; il colore fortement les animaux et peut les guérir à la suite d'une seule injection. Le second donne des solutions d'un violet rose, transparentes à la lumière ; il teinte faiblement les souris et n'a jamais déterminé de survie excédant cinq jours.

Revenons à l'acide H copulé en milieu alcalin et étudions maintenant l'influence des substitutions opérées dans le groupe NH^2 en remplaçant, par exemple, un H soit par le groupe CH^2COOH (pour obtenir la glycine de l'acide H), soit par le groupe $COCH^3$ (pour engendrer un dérivé acétylé).

Nous constatons que la glycine de l'acide H est supérieure à l'acide H en copulation avec la p-diamidodiphénylamine et égale à cet acide quand elle est copulée avec la benzidine ; elle lui reste certainement très inférieure en ce qui concerne la dianisidine et la toluidine.

Le dérivé acétylé de l'acide H n'a manifesté aucun pouvoir thérapeutique ni avec la dianisidine ni avec la dichlorobenzidine.

4° Naphtylène-diamines disulfo.

5° *Naphtylamines trisulfo :* les α-naphtylamines trisulfo 1-4-6-8 (voir Bayer 205) et 1-3-5-7, n'agissent pas avec la benzidine. Il semble donc que si la présence de deux sulfo-groupes constitue pour les chaînes latérales un facteur d'efficacité indispensable, l'addition d'un troisième groupe SO^3H offre plus d'inconvénients que d'avantages (1).

Conditions d'activité des chaînes latérales. — En résumé, il existe des familles de corps dont tous les représentants constituent de « mauvaises chaînes » ; ce sont, d'une part, les noyaux benzéniques ; d'autre part, les noyaux naphtaléniques qui ne possèdent point de chaînes, copulées avec n'importe quelles bases (y compris les meilleures), engendrent toujours des colorants inactifs. Il existe, d'autre part, des familles de corps dont certains représentants constituent des « chaînes parfaites », tandis que d'autres offrent une efficacité plus ou moins réduite. Il faut évidemment faire la part de la base associée, mais il faut aussi faire la part des chaînes elles-mêmes.

Pour aborder l'étude de ce problème avec quelque chance de succès, il faudrait posséder tout d'abord des centaines de disazoïques symétriques dont la préparation à l'état pur, toujours très minutieuse et parfois très difficile, représenterait un labeur gigantesque, aussi faut-il se borner à quelques types et les naphtylamines disulfo doivent être prises comme point de départ.

Donnons seulement un exemple : l'α-naphtylamine disulfo-1-4-6, pratiquement inefficace, est cependant virtuellement active. Si elle ne paraît pas le devenir par transformation en α-naphtylamine trisulfo-1-4-6-8, elle le devient, très fortement, par transformation en amido-naphtol disulfo 1-8-4-6 (acide K).

De cette étude dont nous ne pouvons donner le détail, on peut conclure que les meilleures chaînes latérales sont celles qui contiennent — sous certaines conditions dont les unes dépendent de la chaîne elle-même et les autres des bases associées, les sulfogroupes 5-7, 4-6 — et surtout 3-6 (l'acide R, l'acide H et la naphtylène-diamine disulfo 2-7-3-6 ne sont-elles point incontestablement jusqu'ici nos meilleures chaînes ?).

Étude des bases diazotées.

Seule la famille de la benzidine (et homologues) est capable de fournir de « bonnes bases ».

Qu'adviendra-t-il si l'on remplace un ou plusieurs des atomes d'H de la benzidine par des atomes ou des groupes monovalents ? L'effet produit dépend à la fois de la *position* et de la *nature des éléments substituants.* La chimie enseigne que les substitutions en ortho, vis-à-vis de la liaison benzénique, diminuent ou suppriment la faculté de teindre directement le coton.

(1) C'est le contraire avec le 205.

Or, les expériences de NICOLLE *et* MESNIL *ont toujours montré que les substitutions en ortho (par rapport à la liaison) y compris le cas de la benzidinesulfone, engendraient des bases très mauvaises, voire inefficaces.* Voilà pour la position des groupes substituants ; quelle est maintenant l'*influence de leur nature* ? Les groupes CH^3 et OCH^3, que nous rencontrons (deux fois substituants en ortho) dans la toluidine et la dianisidine, ont une action généralement favorable. L'influence des groupes o-nitro et o-dinitro paraît mauvaise ; celle du groupe o-dichloro dépend des bases (ce groupe manifeste un véritable antagonisme vis-à-vis des groupes OCH^3 (dianisidine) et surtout CH^3(toluidine); enfin, celle du groupe o-dibromo semble déplorable (inutile de parler du groupe tétrabromo).

Quant aux bases dans lesquelles les deux hexagones sont réunis par un groupe bivalent, elles paraissent, autant qu'on put en juger d'après les recherches de NICOLLE et MESNIL, inférieures aux bases benzidiniques proprement dites. La meilleure semble être la diamidodiphénylurée ; puis viennent le diamidophénylglycoléther et la diamidodiphénylamine. Quant au diamidostilbène, il se montre franchement mauvais.

L'efficacité d'une « bonne base » se trouve liée et à la structure de cette base et à celle des chaînes qu'on lui adjoint.

On doit mettre en évidence l'influence des sulfogroupes 6 et 7 des chaînes, sur la valeur comparée des bases qui forment la triade classique (benzidine, dianisidine, toluidine).

Triade B.D.T (1). — Toutes les fois que la chaîne (plus ou moins active) possède un groupe SO^3H en position 6, le pouvoir thérapeutique de la couleur engendrée croît de la B. vers la T.

Toutes les fois que la chaîne (plus ou moins active) possède un groupe SO^3H en position 7, le pouvoir thérapeutique de la couleur croît de la T. vers la B.

Conclusions.

Les dérivés actifs se présentent sous l'aspect de solutions bleues ou rouges, transparentes ou non à la lumière, colorant les animaux de façon durable, jouissant du pouvoir de teindre directement les fibres végétales.

Entre les « bonnes couleurs » et les agents employés jusqu'ici pour les traitements des trypanosomiases (couleurs de la série du triphénylméthane) (WENDELSTADT *et* Mlle FELLMER), *sérums normaux* (LAVERAN, LAVERAN *et* MESNIL), *dérivés arsenicaux* (LAVERAN *et* MESNIL, THOMAS), *le parallèle chimique paraît des plus ardus.*

Il est cependant permis de penser que l'auxochrome NH^2 *représente l'élément essentiel des chaînes latérales.* L'un des H de l'auxochrome peut être substitué, dans certains cas (glycine de l'acide H) sans que cette activité disparaisse. Or, les colorants qui ont donné des résultats positifs à WENDELSTADT et Mlle FELLMER (violet de méthyle BB, bleu patenté VN, vert lumière, vert malachite et vert brillant) contiennent chacun deux groupes NH^2. Ces deux groupes, il est vrai, sont totalement substitués.

Si l'on revient aux médicaments colorés que l'expérience a révélés comme les meilleurs, les trois suivants :

o-dichlorobenzidine + ac. H (copulation alcaline),
o-toluidine + ac. H (alc.),
o-toluidine + ac. H (ac. alc.),

permettent, dans nombre de cas, de faire disparaître définitivement les trypanosomes à la suite d'une seule injection de la dose curative. Ce résultat est obtenu moins souvent avec le dérivé :

benzidine + naphtylènediamine disulfo 2-7-3-6,

et exceptionnellement avec le

trypanrot.

Quant à la couleur :

p-diamidodiphénylurée + ac. H (alc.),

(1) B : Benzidine ; D : dianisidine ; T : toluidine.

elle est incapable de guérir les souris en une seule séance, mais elle a certainement mieux raison des rechutes que les six composés qui précèdent. (On retrouve ce groupement dans le 205 Bayer.)

C'est la p-diamidodiphénylurée qui reste ici la meilleure base (l'atoxyl se comporte à peu près comme la couleur « p-diamidodiphénylurée + ac. H).

IV. TRYPANOSOMIASES et SPIRILLOSES

Dérivés de l'arsenic dans la chimiothérapie des trypanosomiases et des spirilloses.

Les dérivés de l'arsenic essayés jusqu'ici sont des substances relativement simples, ne possédant qu'un nombre restreint de fonctions, aussi l'influence des changements d'ordre chimique peut-elle être plus nettement perçue que dans le vaste champ des matières colorantes où tant d'éléments divers entrent en jeu.

C'est donc le domaine où l'on a le plus de chances de découvrir quelques relations entre l'action thérapeutique et la constitution. Nous devons, par conséquent, l'examiner avec soin. On verra du reste ainsi quelles sont les lacunes à combler.

Une autre considération qui n'est pas négligeable nous porte au surplus à dresser un inventaire aussi complet que possible. C'est celle-ci : de toutes les branches de la chimiothérapie expérimentale, celle qui a en vue le traitement des spirilloses et des trypanosomiases par les dérivés de l'arsenic a eu le plus de succès pratique. Il suffit, pour s'en convaincre, de citer le salvarsan, le néosalvarsan, le stovarsol, l'atoxyl, sans parler des médicaments qui gravitent autour de ces chefs de file.

Comme on le sait, les dérivés arsenicaux organiques se divisent en quatre grandes classes :

Acides arsiniques.	— AsO^3H^2
Oxydes d'arsine	— AsO
Arsénoïques	— As = As —
Arsines	— AsH^2 ou plutôt $As\langle{}^{R}_{R'}$

Entre les acides arsiniques et les oxydes d'arsine il y a, chimiquement, les mêmes différences qu'entre l'acide arsinique et l'acide arsénieux. Il en est de même de la toxicité. Le tableau suivant qui indique la dose toxique (pour une souris de 20 gr.) pour une série d'oxydes et les arsénoïques correspondants, en fournit des exemples typiques :

	Acide	Oxyde	Arséno
Acide anilarsinique (Atoxyl)	0,0035	0,000066	0,00016
Acide oxyphénylarsinique	0,0133	0,000077	0,001
Acide glycinephénylarsinique.	0,05	0,001	0,0143
Acide acétylaminooxyphénylarsinique.	0,035	0,00033	0,00286

Un tableau, dû à Sieburg, donne les chiffres suivants pour un kilo de souris (doses comparées à l'acide arsénieux calculé en arsenic et représenté par le chiffre 10 :

	Doses en milligrammes		
	Acide	Oxyde	Arséno
$AsO^3H^2\ C^6H^4$ — OH.	305	2	30
$AsO^3H^2\ C^6H^4$ — NH^2	115	2	50
$AsO^3H^2\ C^6H^4$ — $NH.CH^2.CO^2H$.	900	20	315
$AsO^3H^2.C^6H^4 < {}^{NH^2}_{OH}$	530	8	90
$AsO^3H^2\ C^6H^4\ CO^2H$	270	2	25
$AsO^3H^2\ C^6H^4 < {}^{NH^2}_{CO^2H}$	640		60

Ce qui a frappé les premiers expérimentateurs (Ehrlich, Levaditi), c'est que les acides n'agissent pour ainsi dire pas *in vitro* sur les parasites, alors que les oxydes sont extrêmement actifs (jusqu'à 1/10.000.000). Les arsénoïques, tout en étant plus toxiques que les acides pour les parasites, sont très inférieurs aux oxydes.

Il paraissait donc évident que, pour agir *in vivo*, les acides devaient être réduits dans l'organisme et les arsénoïques oxydés, fournissant l'oxyde dans les deux cas.

Que certains organes soient le siège de phénomènes de réduction et d'oxydation, c'est un fait connu depuis longtemps. Levaditi a pu, dans tous les cas, montrer que le foie, mélangé à des acides arsenicaux organiques, les transforme en une substance qui est trypanocide *in vitro*. Il se ferait même, d'après lui, entre cette substance et certains éléments du foie, une combinaison qui serait précisément l'élément actif (trypanotoxyle) chez l'animal vivant. Ajoutons qu'on n'a jamais pu trouver dans l'organisme, après injection ou ingestion d'un acide arsinique, la moindre trace de l'oxyde d'arsine correspondant (1). Nous pensons pouvoir résumer la question ainsi : la grande toxicité des oxydes ne permet pas de supposer une réduction très rapide des acides. Si la réduction se fait progressivement (en admettant que l'oxyde est vraiment l'élément actif), le parasite s'accoutume très facilement à son action et devient résistant à l'arsenic. Les acides s'éliminent très vite, quelques-uns en vingt-quatre heures (par exemple, l'acide diaminophénylarsinique) ; il faut donc que, dans un court laps de temps, ils subissent une réduction partielle (qu'ils soient réduits à l'état d'oxyde), que cette réduction ne soit pas très intense, qu'elle soit cependant suffisante pour que circule dans le sang la quantité d'oxyde nécessaire pour tuer les parasites ; que cet oxyde — qui, d'après Ehrlich lui-même, se combine si facilement aux albumines — ne soit pas absorbé, annihilé, avant d'atteindre le parasite, etc.

Il est difficile, par conséquent, de comprendre, dans ces conditions, comment l'oxyde circulerait tout formé et à l'état de liberté dans le sang, comme le veut Ehrlich. Il paraît assez rationnel d'admettre, avec Levaditi, qu'il se fait, dans un organe déterminé, une combinaison active et que, par le fait de cette combinaison, l'oxyde a perdu son affinité pour les albumines du sérum.

La transformation de l'acide en une substance active dans le corps même du parasite est peu admissible, car elle se ferait également *in vitro* ; or, les acides n'agissent pas dans ces conditions. Le mécanisme de l'action des arsenicaux est donc bien compliqué et est soumis à un si grand nombre de facteurs qu'il nous échappe, pour le moment, complètement.

On conçoit cependant que, aussi longtemps qu'il restera inconnu, il sera bien difficile d'établir les relations entre l'action thérapeutique et la constitution, car cette étude devrait porter sur les produits actifs par eux-mêmes et non pas sur des produits de transformation dont on ignore la constitution. Il n'est pas surprenant, dans tous les cas, que ce problème ait attiré l'attention des spécialistes, car non seulement il est de la plus haute importance mais encore il semble moins malaisé à résoudre que les autres énigmes de la chimiothérapie.

La plupart des auteurs admettent que le principe actif est l'oxyde d'arsine ; d'après Voegtlin, il agirait sur les cellules en se combinant avec une substance sulfurée (glutathione d'Hopkins) à la fois très oxydable et très réductible, sorte d'acide thioaminé qui, par oxydation, donnerait l'acide dithio correspondant ; ce dernier, réduit, reviendrait à l'acide thio. Cette substance ayant une affinité remarquable pour les oxydes d'arsine, s'en emparerait dans les cellules, ce qui entraverait les phénomènes d'oxydation et de réduction qui se passent dans ces dernières.

Quoi qu'il en soit, il paraîtrait logique qu'à la base même des recherches il y eût une étude très sérieuse de l'action comparée d'un grand nombre d'acides et des oxydes correspondants. Cette étude n'a pas été entreprise et, en fait, on connaît fort mal les oxydes d'arsine. Cela tient sans doute à ce que les premières recherches *in vivo* faites par Ehrlich n'étaient pas très encourageantes, les oxydes étant mal supportés et fort toxiques. Mais surtout leur

(1) L'opinion de Levaditi est combattue par l'École d'Ehrlich (voir Roehl : Arsenoxyd contre trypanotoxyl).

action paraît fugace, les récidives sont plus fréquentes qu'avec les arsénoïques et même qu'avec les acides. Il est probable qu'ils agissent très vite sur les trypanosomes au contact desquels ils arrivent, mais que leur pouvoir de diffusion est moins grand que celui des acides et des arsénos ; quelques parasites doivent échapper à leur action ou devenir arséno-résistants. Ainsi s'expliquerait cette action rapide mais temporaire.

Le traitement des maladies à protozoaires par la voie buccale (par les acides arsiniques) ayant été remis en honneur à la suite des recherches de FOURNEAU, LEVADITI, M. et Mme TRÉFOUËL, NAVARRO-MARTIN, FOURNIER, GUÉNOT, SCHWARTZ, etc., on pouvait se demander si le mécanisme de l'action par la voie digestive est le même que par les voies intramusculaire et intraveineuse et si les oxydes d'arsine se forment dans le tube digestif, siège de réduction très intense, ou bien s'ils ne se font qu'après le passage des acides ? Aussi nous avons fait de nombreux essais de traitement de trypanosomiases et de spirilloses par la voie buccale à l'aide des oxydes d'arsine.

Ces recherches ne sont qu'à leur début (1) et nous dirons tout de suite qu'elles se heurtent à certaines difficultés. La voie buccale a un inconvénient sérieux : elle est très incertaine ; si on ne tient pas compte de l'heure des repas, il peut y avoir des troubles digestifs, des diarrhées, des vomissements ; le médicament est ainsi éliminé rapidement en partie ou en totalité, et seulement une fraction exerce son action. Ainsi, on voit des animaux ayant reçu de fortes doses, mais souffert de troubles digestifs, se rétablir facilement ; d'autres, ayant parfaitement digéré ce qu'ils ont ingéré, mourir intoxiqués avec des doses plus faibles.

Une question très obscure, mais également très importante pour l'établissement des rapports entre la constitution et l'action, est celle de la résistance manifestée par des micro-organismes vis-à-vis de certains médicaments, quand on soumet les animaux qui les hébergent à des doses insuffisantes et répétées de ces médicaments.

EHRLICH avait dirigé ses recherches vers l'étude de ce phénomène, susceptible, évidemment, de jeter quelque lumière sur le problème de l'action thérapeutique, et il en avait fait le principal support de son thème des chaînes latérales. Elle est particulièrement frappante quand il s'agit des arsenicaux. Rien n'est plus facile que d'habituer les trypanosomes à des doses d'atoxyl ou de toute autre substance arsenicale, deux ou trois fois supérieures aux doses sûrement curatives. Ce qui est très troublant, c'est que certains trypanosomes qui sont devenus insensibles à l'action d'un médicament déterminé ne résistent pas toujours quand ils ont passé d'un animal à un autre d'une espèce différente (souris à cobaye). Cependant la résistance est acquise chez le trypanosome, car des passages successifs chez des animaux de même espèce ne la font pas disparaître. La virulence du parasite reste toutefois la même. Le changement est héréditaire et, d'après ce que nous venons de dire, il ne se manifeste qu'en présence de certains éléments provenant du sang de l'hôte, puisque, si on change ce dernier, la sensibilité au médicament reparaît parfois. Il faut donc admettre une collaboration du parasite et de l'hôte.

Cette résistance aux médicaments, à propos de laquelle nous anticiperons sur le chapitre relatif au 205 Bayer, ne s'explique guère que si on admet la théorie des récepteurs d'EHRLICH. Il paraît évident qu'une relation quelconque d'ordre chimique doit exister entre l'agent thérapeutique et certains éléments du protoplasma du parasite (chimiorécepteurs). Ce qui rend cette hypothèse encore plus vraisemblable, c'est qu'on peut rendre successivement un parasite résistant à plusieurs produits chimiques différents et que, par contre, une race de parasites résistants à un produit déterminé, le sera également vis-à-vis des produits de la même série, du moins dans une certaine mesure (VOEGTLIN, NIERENSTEIN, BROWNING, EHRLICH, etc., et surtout LAVERAN et MESNIL : *Trypanosomes et trypanosomiases*, ouvrage où la question est très bien exposée).

La résistance au 205 a été niée, puis affirmée ; nous en parlerons ici, car elle est étroite-

(1) Nous donnons un peu plus loin quelques chiffres relatifs aux oxydes d'arsine, les résultats plus détaillés des recherches effectuées dans notre laboratoire par Mme TRÉFOUEL et Mme de TRÉVISE paraîtront à une autre place.

ment liée aux travaux sur l'arsenic. Les essais ont été faits par Mlle LEUPOLD sur les quatre races suivantes :

1° Normales (nagana) ;
2° Résistantes à l'émétique ;
3° — à l'arsenic (acide arsénieux) ;
4° — à la pyronine, à la trypaflavine, aux arsénos.

On habitue assez rapidement au 205 les races normales.

La dose de médicament stérilisant à coup sûr l'animal est de 1/40.000 pour la race normale, et, respectivement, de 1/35.000, 1/14.000 et 1/15.000 pour les autres. Après un certain nombre de passages des trypanosomes ayant résisté à des doses inférieures, on arrive, pour le cinquantième passage par exemple, à avoir des races encore résistantes à des doses respectivement de 1/2.000, 1/175, 1/800 et 1/300. Il y a là une différence vraiment considérable. Après le centième passage, le 205 n'est plus capable d'empêcher une infection par la race normale. Le rapport entre la dose curative et la dose tolérée, qui était de 1/300 au début, est donc tombé à 1/1. Parfois, avec l'arsenic, il faut faire cent cinquante à deux cents passages pour obtenir un tel degré d'indifférence.

Ce qui apparaît de très intéressant dans ce travail, c'est qu'on peut obtenir, avec le trypanblau, des races insensibles au 205. *On a vu, d'autre part, que celles qui résistent à l'acide arsénieux, à l'antimoine et à la trypaflavine, résistent également beaucoup mieux au* 205. *On peut, par conséquent, admettre qu'il y a une certaine identité entre les chimiorécepteurs.*

Comme confirmation de cette hypothèse, on a essayé, contre une race résistante au 205, un certain nombre d'autres produits tels que l'arsacétine, la trypaflavine, le néosalvarsan et l'antimoine. Dans le tableau suivant, on verra le résultat de ces expériences sur les trypanosomes normaux et sur les trypanosomes rendus résistants au 205 :

	Doses curatives			
	Arsacétine	Trypaflavine	Néosalvarsan	Emétique
	—	—	—	—
Trypanosomes normaux.	1/800	1/8.000	1/2.000	1/6.000
T. résistants au 205.	1/400	1/4.000	1/2.000	1/6.000

On constate, d'après ce tableau, que les races non touchées par le 205 sont sensibles aux doses habituellement curatives d'émétique et de néosalvarsan et que la différence pour l'arsacétine et la trypaflavine est de 1/2.

Une race résistante à la trypaflavine et à l'arsenic perd sa résistance après traitement au 205 Bayer, complètement vis-à-vis de l'arsacétine et en partie vis-à-vis de la trypaflavine.

On remarque, avec le 205, ce qu'on a souvent observé avec les dérivés du triphénylméthane et des couleurs de la benzidine : la création de races de T. très peu virulentes, donnant lieu à des infections chroniques avec quelques accès très éloignés.

Un autre travail du même Institut, fait par COLLIER, confirme l'étude précédente. La conclusion de ces recherches, c'est que le 205 B. restant très longtemps dans le sang, il faut craindre que le parasite contenu dans ce sang ne s'habitue peu à peu au médicament. Dans tous les cas, la dose qui, primitivement, pourrait être active — si le médicament restait dans le sang — ne le serait plus au bout d'un certain temps à cause de l'accoutumance des parasites à ces doses.

Nous allons maintenant passer en revue les principaux travaux qui ont été faits sur les dérivés organiques de l'arsenic. Les acides arsiniques, c'est-à-dire les dérivés où l'arsenic est pentavalent, ont été plus particulièrement étudiés dans le laboratoire de M. FOURNEAU (E. FOURNEAU, M. et Mme TRÉFOUËL, A. NAVARRO-MARTIN).

La plupart des dérivés de l'acide phénylarsinique y ont été essayés sur le nagana expérimental des souris, et en collaboration avec M. LEVADITI sur la spirillose et la syphilis des

lapins. Le travail relatif à ces substances, qui a paru dans les *Annales de l'Institut Pasteur* sous une forme très condensée, sera reproduit presque *in extenso* à la suite de l'exposé des principaux résultats publiés sur les arsénoïques et sur les oxydes d'arsine. Il est permis de dire que c'est l'étude la plus complète qui ait été faite jusqu'ici sur les dérivés de l'arsenic pentavalent, et comme elle porte sur des corps non seulement bien définis et cristallisés mais encore de constitution simple, c'est-à-dire ne contenant que peu de fonctions, les rapports entre la constitution et l'action thérapeutique sont plus apparents.

Quant aux dérivés trivalents (arsénoïques, oxyde d'arsine), en dehors du travail d'Ehrlich et Hata (où il y a très peu de renseignements), il n'y a pour ainsi dire aucune étude d'ensemble.

Dérivés arsénoïques, etc.

1° *Série grasse.* — Il ne sera pas question ici des dérivés aliphatiques de l'arsenic, car ils n'agissent pas sur les infections expérimentales. Nous ne signalerons seulement qu'une substance intéressante, car elle contient une chaîne de quatre atomes d'arsenic liés les uns aux autres : c'est l'acide tétraarsénodiacétique :

$$CO^2HCH^2.As = As — As = As.CH^2CO^2H$$

L'acide arsinique-acétique : $CO^2HCH^2.AsO^3H^2$ n'a pas d'action. L'acide arsénoacétique : $CO^2HCH^2.As = As.CH^2CO^2H$ a une action très faible. Par contre, le coefficient chimiothérapeutique du tétraarséno est très appréciable sans être néanmoins aussi élevé que celui de plusieurs dérivés de la série aromatique.

En dehors de cette substance, aucune autre de la série grasse n'est active.

2° *Série aromatique.*

Arsénobenzol ($C^6H^5As = As.C^6H^5$). Les renseignements manquent.

Arsénophénol (Ehrlich). Dose tolérée, 0,001 pour souris de 20 gr.

4-4'-diaminoarsénobenzol (Ehrlich).

La dose tolérée pour l'atoxyl (qui est l'acide correspondant) étant de 0,0028 à 0,003 environ, celle du diaminoarsénobenzol est quarante fois plus faible, soit 0,00007 (pour une souris de 20 gr.), mais il s'en faut de beaucoup qu'il y ait d'habitude un tel écart entre les acides et les arsénoïques, et parfois même ces derniers sont moins toxiques que leurs acides. D'après Mesnil, voici les toxicités pour les divers animaux de laboratoire :

Souris.	0,17 par kilo.
Rat.	0,17 —
Cobaye	0,08 —
Lapin.	0,07 —
Chien.	0,01 —

Cet arséno est peu actif sur les trypanosomes.

Diacétyldiaminoarsénobenzol. — Les renseignements manquent.

Diglycine-arsénobenzol (arsénophénylglycine).

Spirillose des poules (Ehrlich, Hata). Dose tolérée : 0,40 par kilo. Dose curative : 0,10-0,20 par kilo.

Syphilis des lapins, peu actif. C/T = 1/2. (Ehrlich, Breinl, Nierenstein, Roehl.)

Breinl, Nierenstein et Todd ont établi la dose maxima tolérée pour l'atoxyl et l'arsénophénylglycine chez plusieurs espèces animales. Le tableau suivant montre à quel point l'arséno est moins toxique que l'atoxyl grâce à la présence d'une fonction acide supplémentaire

	Doses par kilo		
	Atoxyl	Arsénophénylglycine	
	—	—	
Souris	0.17	0.6	sous la peau.
Rat	0.17	0.4	
Cobaye	0.08	0.12	péritoine.
Lapin	0.07	0.22	intraveineuses.
Chien	0.01	0.2	
Cheval		0.075	sous la peau.
Poule		0.40	dans les muscles.

Acide arsénophénoxyacétique (EHRLICH).

$$(CO^2HCH^2O.C^6H^4 As =)^2.$$

Acide arsénophényllhioacétique (EHRLICH).

Ces deux arsénos sont très actifs contre les trypanosomiases expérimentales, bien qu'ils ne contiennent pas de fonction aminée.

La première de ces substances N° 559 d'EHRLICH, a été essayée sur l'homme par BRODEN et RHODAIN, mais sans aucun succès. L'injection est irritante.

Tétrachloroarsénophénol et *tétraiodoarsénophénol* (EHRLICH et HATA) (*loc. cit.*). — Ces corps sont intéressants en ce sens que l'introduction de l'halogène dans l'arsénophénol rend la molécule plus active contre les spirilloses que contre les trypanosomiases, alors que l'arsénophénol est plus actif sur les trypanosomes.

Dérivé tétrachloré. — Spirillose des poules.

Dose tolérée (par kilo)		0.00286
Dose curative :	1 inj.	0.00125
	3 inj.	0.0005 chaque fois.

Diaminodioxyarsénobenzène, 606, Salvarsan, Arsénobenzol, Arsphénamine, etc. (EHRLICH, HATA, KOCHMANN).

Spirillose des poules.

Dose T. = 0.20 C/T = 1/58
Dose C. = 0.0035

Alors qu'avec les dérivés connus jusqu'alors on arrivait péniblement à des C/T de 1/2, on comprend l'émotion qui a dû s'emparer d'EHRLICH en constatant un écart si considérable entre la dose active et la dose curative. Depuis, on a trouvé mieux (205 Bayer). Mais la découverte d'EHRLICH restera comme la pierre fondamentale de la chimiothérapie.

Toxicité du 606 pour les animaux.

	Injections		
	—		
Souris	sous-cutanée	0.003	(par 20 gr.)
	intraveineuse	0.0028	—
Rat	sous-cutanée	0.2	(par kilo)
Poule	intramusculaire	0.25	—
	intraveineuse	0.08	—
Lapin	intraveineuse	0.10	—
	sous-cutanée	0.15	—
Chien	intraveineuse	0.05	—

Syphilis des lapins.

Dose T. = 0.10
Dose C. = 0.010 } C/T = 1/10

Trypanosomiases, *Tryp. equiperdum* (SCHAMBERG, RAIZISS, KOLMER).

Dose T. = 0.002
Dose C. = 0.00004 } C/T = 55

Diacétylsalvarsan (EHRLICH, HATA).
Fièvre récurrente (souris de 20 gr.).

Dose T. = 0.01
Dose C. = 0.00166

Diurée du salvarsan.

$$\left[\begin{array}{c} NH^2.CO.NH.C^6H^3 — As \\ \bullet \\ OH \end{array}\right]^2$$

Fièvre récurrente (souris de 20 gr.).

Dose T. = 0.01
Dose C. = 0.0033

Méthylènesulfoxylate, Néosalvarsan. — Mélange de :

$$\left[\begin{array}{c} SO^2Na.CH^2.NH.C^6H^3.As \\ \bullet \\ OH \end{array}\right]^2$$

et : $SO^2Na.\ CH^2.\ NH.\ C^6H^3 — As = As — C^6H^3\ NH^2$ (avec OH sur chacun des deux C^6H^3)

Trypanosomes des souris *(equiperdum)* (SCHAMBERG) *(loc. cit.)*.

Dose T. = 0.0056
Dose C. = 0.00006 à 0.00007 } C/T = 1/80

Les travaux faits sur ce produit sont tellement nombreux et si connus, qu'on ne peut les résumer ici et que nous devons nous borner à ces quelques indications.

Sulfarsénol (sulfarsphénamine) (RAIZISS, SEVERAC, MOETSCH). — La dose efficace par kg. chez les rats est de 18 mgr., tandis qu'il faut seulement 4 mgr. d'arsénobenzol et 6 mgr. de novarsénobenzol.

En dehors de ces arsénoïques, un grand nombre d'autres ont été préparés, en particulier plusieurs isomères du 606 ; malheureusement, les renseignements sur leur action thérapeutique sont vagues, inexistants, ou difficiles à trouver. Il est curieux de constater combien il y a peu de publications, en somme, dans ce domaine si important de la chimiothérapie, et surtout si peu de données permettant d'établir des relations entre l'action et la constitution. Il y a, au contraire, une littérature considérable sur le seul 606.

Il n'y a pas jusqu'aux méthodes d'essais qui ne soient différentes d'un auteur à l'autre. Personne n'a la même façon de faire les injections, de calculer les doses. Nous reviendrons sur ce point à propos d'un travail de VOEGTLIN ; nous donnons simplement ici les rares chiffres épars dans la littérature.

Iodosalvarsan (iodé en ortho par rapport à l'OH).

Dose T. = 0.001
Dose C. = 0.00083 } récurrente des souris.

Méthylsalvarsan. — C'est surtout la méthylation du salvarsan qui a donné des résultats intéressants : elle a été étudiée par BERTHEIM. La méthylation peut porter sur l'arsenic, ce qui conduit au corps suivant :

$$(OH)\,(NH^2)\,C^6H^3AsCH^3 — AsCH^3C^6H^3\,(NH^2)\,(OH)$$

qui est plutôt une arsine qu'un arséno. La toxicité est notablement augmentée par le fait de cette substitution, tandis que l'efficacité diminue.

La méthylation à l'azote donne également de mauvais résultats (alors qu'avec les matières colorantes il y avait souvent une augmentation du pouvoir antiseptique à la suite de la méthylation). Les dérivés méthylaminés et diméthylaminés se montrent plus toxiques que le salvarsan. La souris supporte 0.0005 (20 gr. de souris) et la dose mortelle est 0.0008 (Salvarsan, dose mortelle, 0.005). La toxicité est donc dix fois augmentée par la méthylation (mono ou diméthylation).

Quant à l'hexaméthyldiamino (ammonium quaternaire) (BERTHEIM), il est trois à cinq fois plus toxique que le salvarsan. L'action thérapeutique des méthylaminés est diminuée ; elle est nulle pour l'ammonium quaternaire.

Le diméthylsalvarsan agit à une dose égale à la moitié de la dose toxique, mais il y a des rechutes.

Influence de CO^2H.

$$\left[\begin{array}{l}(OH)\;(NH^2)\;C^6H^3.As =\\ \;\;(4)\quad\;(3)\quad\cdot\\ \qquad\qquad\quad CO^2H\;(5)\end{array}\right]^2$$

L'introduction de CO^2H diminue l'action et augmente la toxicité (KARRER). Par exemple, quand le CO^2H est dans la position 1 par rapport à As, la toxicité pour la souris de 20 gr. est de 0.0015 (salvarsan 0.005). L'action sur les trypanosomes a presque disparu. (Voir Mme DE KÖNIGSMARK, Diss. Rostock, 1915.) La dose toxique pour le lapin est de 0.015 par kilo.

L'arséno aminobenzoïque n'a pas été étudié.

3.3'-5.5'-*tétraaminodioxyarsenobenzène.* — Tout ce qu'on a tenté jusqu'ici pour remplacer l'arsénobenzol et ses dérivés immédiats, soit par des isomères, soit des arsénoïques d'une toute autre constitution, n'a abouti à aucun résultat. Il semble qu'EHRLICH ait trouvé presque du premier coup la substance la plus efficace et la moins toxique (par rapport à l'efficacité) de tout le groupe des arsénoïques.

L'introduction de fonctions aminées dans le noyau du 606 conduit à une substance : le 3. 3'-5.5' *tétraamino*-4. 4'-*dihydroxyarsénobenzène,* dont la toxicité serait, d'après RAIZISS, SCHAMBERG et KOLMER, de 39 % plus élevée que celle de l'arsénobenzol.

On voit, par conséquent, que si l'introduction d'une fonction aminée dans une molécule arsenicale diminue parfois la toxicité, il ne faut cependant pas abuser de cette fonction.

La dose maxima tolérée pour ce dérivé tétra-aminé est de 70 mgr. par kilo (correspondant à 18 mgr. As). Comparée au salvarsan et au néosalvarsan, la dose du premier est de 100 mgr., celle du second de 250 mgr. Si on considère le pourcentage d'As de ces deux dernières substances, on peut dire que l'animal tolère 50 mgr. d'As sous la forme de néo-606 (par kilo) et 30 mgr. sous la forme 606. Par conséquent, la réduction de la toxicité est de 40 % ; par contre, la réduction de l'action thérapeutique est de 16 %.

Les auteurs ont également préparé les acides 4-4'-*dihydroxyarsénobenzène*-3-3'-*diaminoacétique, propionique, butyrique, valérianique.* Dans tous ces produits, un atome d'hydrogène de chaque fonction aminée est remplacé par un reste acide : la toxicité est considérablement diminuée ainsi que la dose thérapeutique.

Les auteurs concluent que la toxicité ainsi que le pouvoir curatif des dérivés arsénoïques dépendent dans une très grande mesure de ce que la fonction aminée est libre ou non.

Isomères du salvarsan. — Comme nous l'avons dit, les renseignements font défaut. Il est

mentionné seulement, dans la plupart des publications d'ordre chimique relatives à ces isomères, qu'ils sont inférieurs au salvarsan (BAUER).

Arsénos mixtes (HART et PAYN).

3-*amino-4-1-dihydroxyarsénobenzène.*

(NH^2) $(OH).C^6H^3\text{-}As = As\text{-}C^6H^4OH$. et ses combinaisons avec le méthylènehydrosulfite (correspondant au novarsénobenzol) et avec le méthylènesulfite.

Pour le 1er : D.M.T. (1) = 140 mgr. (par kilo de rat) C/T = 1/25(sur trpyanosomiase).
Pour le 2e : D.M.T. = 250 mgr. — (très instable).
Pour le 3 : D.M.T. = 150 mgr. — M.E.D. = 13.

Ces corps sont aussi actifs que les dérivés du salvarsan et, par conséquent, la perte d'un NH^2 ne change rien.

Aminohydroxyphénylarsénophénylglycine.

$$(OH)\ (NH^2)\ C^6H^3 — As = As — C^6H^4 — NHCH^2.\ CO^2Na$$

D.M.T. = 150-200 mgr. (kilo de rat)
M.E.D. = 8-10 mgr. C/T = 1/19-33

Dérivé méthylènesulfurique : D.M.T. = 350-400 mgr. C/T = 1/16-24
Dérivé méthylènesulfonique : D.M.T. = 250-300 mgr. C/T = 1/16-20
(Essais faits d'après VOEGTLIN, *Public Health Report*, 27, 27, 1627 (1922.)

Dérivés hexaaminés. — Parmi ces dérivés, l'*arsalyte* (diméthylhexaaminoarsénobenzène) :

$$\left[\begin{array}{c} CH^3\,NH — C^6H^2 — As = \\ (4) \quad \diagup\diagdown \\ NH^2 \quad NH^2 \\ (3) \quad\ (5) \end{array}\right]^2$$

a été considéré, à un moment donné, comme pouvant prendre une place importante à côté du salvarsan, mais cela ne s'est pas réalisé.

L'arsalyte agit surtout sur les spirilles, les spirochètes (GIEMSA).

Ce qui caractérise cette substance, c'est qu'elle est soluble dans le bicarbonate de soude, bien qu'elle ne contienne aucune fonction acide. La dose tolérée pour les divers animaux de laboratoire s'établit de la façon suivante :

Concentration de la solution	Animaux	Voie de l'injection	Doses tolérées (en grammes) par kilo d'animal	Doses tolérées (en milligrammes) par 20 gr. (souris)
4 %	Lapin	intraveineuse	0,14	
4 %	Chien	—	0,07	
4 %	Singe	—	0,08	
0,3 %	Souris	sous-cutanée	0,12	0,0024
0,3 %	—	intraveineuse	0,12	0,0024
3 %	Poule	—	0,1	
3 %	—	intramusculaire	0,08	
1 %	Rat	sous-cutanée	0,13	
1 0/00	Canari	intramusculaire	0,2	

Dans le traitement de la spirillose, la dose curative est de 0 gr. 0025 par kilo chez la poule, 0 gr. 002 chez le canari. Si on compare ces chiffres à la dose tolérée donnée dans le tableau précédent, on a les rapports : C/T = 1/32 (poule) et 1/87 (canari).

Dans le traitement de la fièvre récurrente des souris, le rapport est loin d'être aussi favorable. La dose curative est de 0,0014 (pour 20 gr.), alors que la dose tolérée est de 0,00218 : le rapport C/T est donc de 1/1,56.

Chez le lapin (syphilis), la dose curative est d'environ 0 gr. 011 par kilo, alors que la dose tolérée est de 0 gr. 14 : C/T = 1/12,7.

Étant donné que presque tous les travaux antérieurs à celui de GIEMSA montraient une influence défavorable du reste méthyle fixé à l'azote, il était intéressant d'étudier le dérivé hexaaminé (non méthylé). Ce dérivé injecté à des lapins syphilitiques amène la guérison avec des doses de 0,08 par kilo, et chez la souris (fièvre récurrente) à la dose de 0,00033 (pour 20 gr.), alors que la toxicité reste approximativement la même.

L'action sur les trypanosomes a été étudiée par STÜHMER, qui a comparé l'arsalyte au salvarsan et au néosalvarsan. Il a pris comme animal d'expérience le lapin (nagana) ; quatorze jours après l'infection, on peut stériliser l'animal avec 0,03 par kilo de salvarsan (résultats positifs dans tous les cas) ; 0,06-0,07 par kilo de néosalvarsan (dans presque tous les cas). Au contraire, avec l'arsalyte la dose de 0,11 par kilo (dose tolérée, d'après GIEMSA) ne stérilise jamais.

L'action de l'arsalyte est donc tout à fait spécifique.

L'introduction du chlore augmente l'action sur les spirochètes. La *dichloroarsalyte* est deux fois plus active que le salvarsan sur la syphilis des lapins. C/T = 1/20 à 1/25.

L'éthylation de la fonction aminée en (4) (au lieu de la méthylation) diminue la toxicité (c'est là un fait bien général que le méthyl est plus toxique que l'éthyl).

Tétraméthyldiaminoarsénobenzène

$$\left[\begin{array}{l}(CH^3)^2 N . C^6H^3 As = \\ \quad (4) \quad\quad \overset{\bullet}{NH^2} \\ \quad\quad\quad\quad\quad (3)\end{array}\right]^2$$

(KARRER). — Est beaucoup plus toxique que le dérivé tétraaminé non méthylé. Dose tolérée = 0,001. La dose de 0,0008 n'est pas encore active.

OXYDES D'ARSINES (1).

B = voie buccale. I. m. = voie intramusculaire. Souris de 20 gr.

N° 381 AsO (noyau benzénique) OH — B

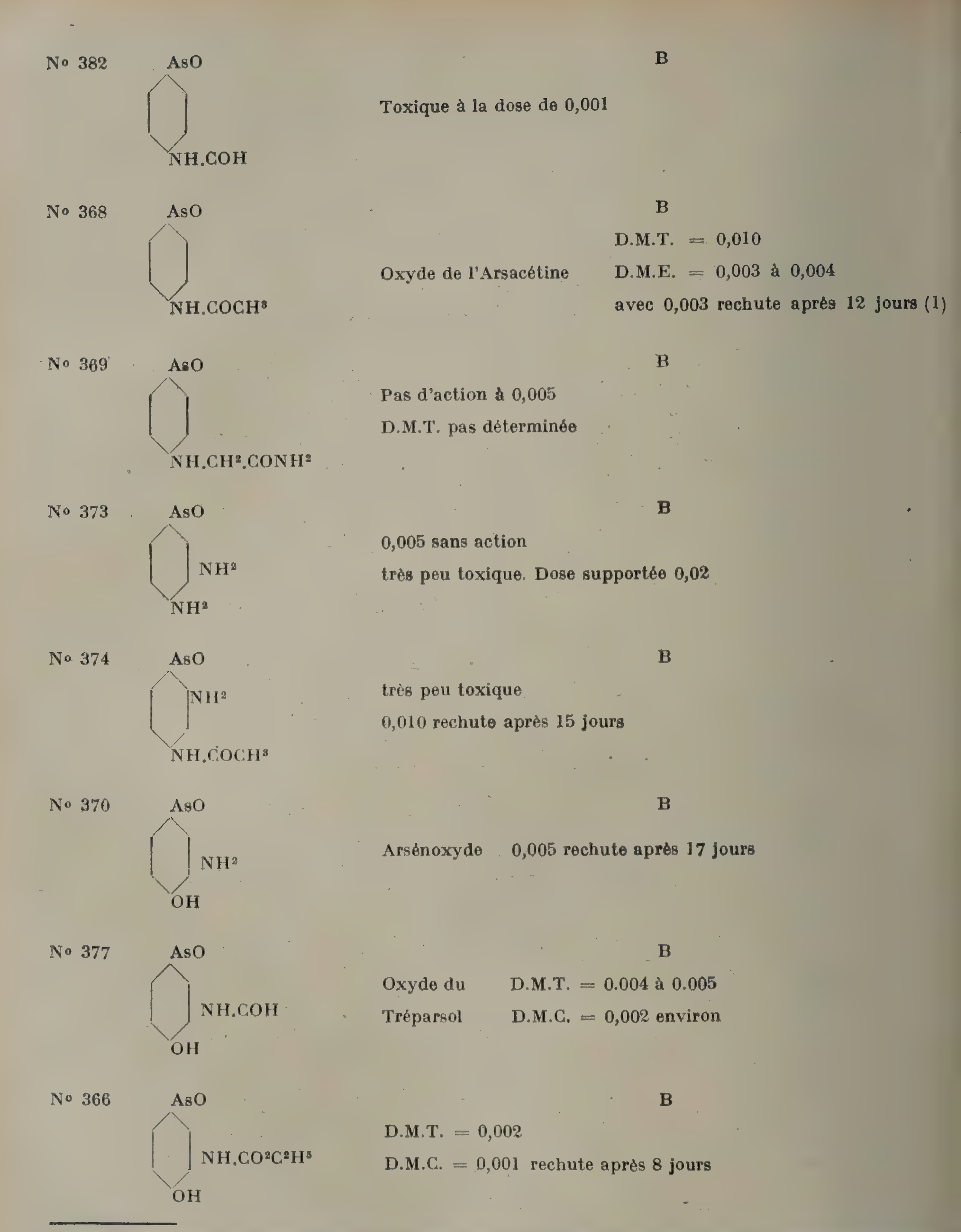
Dose toxique approximative inférieure à 0,002 (D.T.A.)

N° 376 AsO (noyau benzénique) NH² — B

D.T.A. = 0,002

D.C. = rechute avec 0,001 (le 10e jour)

(1) Il faut considérer surtout ici les doses curatives, les doses supportées étant très difficiles à établir, soit que les souris refusent de manger, soit qu'elles aient des troubles digestifs consécutifs à leur absorption. Depuis la remise de ce manuscrit, Mme de TRÉVISE a réussi à introduire les médicaments directement dans l'estomac des souris à l'aide d'une petite sonde. On trouvera des renseignements dans un mémoire détaillé.



N° 382 — AsO / benzene ring / NH.COH — B

Toxique à la dose de 0,001

N° 368 — AsO / benzene ring / $NH.COCH^3$ — B

Oxyde de l'Arsacétine — D.M.T. = 0,010
D.M.E. = 0,003 à 0,004
avec 0,003 rechute après 12 jours (1)

N° 369 — AsO / benzene ring / $NH.CH^2.CONH^2$ — B

Pas d'action à 0,005
D.M.T. pas déterminée

N° 373 — AsO / benzene ring / NH^2 / NH^2 — B

0,005 sans action
très peu toxique. Dose supportée 0,02

N° 374 — AsO / benzene ring / NH^2 / $NH.COCH^3$ — B

très peu toxique
0,010 rechute après 15 jours

N° 370 — AsO / benzene ring / NH^2 / OH — B

Arsénoxyde — 0,005 rechute après 17 jours

N° 377 — AsO / benzene ring / NH.COH / OH — B

Oxyde du Tréparsol — D.M.T. = 0.004 à 0.005
D.M.C. = 0,002 environ

N° 366 — AsO / benzene ring / $NH.CO^2C^2H^5$ / OH — B

D.M.T. = 0,002
D.M.C. = 0,001 rechute après 8 jours

(1) Notons que le dérivé acétylé est dix fois moins toxique que le dérivé formylé ; l'oxyde du tréparsol est également plus toxique que celui du stovarsol.

N° 361 AsO — NH.COCH³ — OH (formule développée) — B

Oxyde de Stovarsol — D.M.T. = 0,012 à 0,015

D.M.C. = 0,004

Quelques souris sont guéries avec des doses de 0,002

Inj.

Hyposulfite d'oxyde d'arsine du Stovarsol (N° 361) — D.M.T. = 0,001 — D.M.C. = 0,0005

Inj.

$CH^3CONHC^6H^3 < AS(OH)(SCH^2CO^2H)(SCH^2CO^2H)$

Thioglycolate du N° 361 — D.M.T. = 0,0005 souris normale

cette dose n'est pas supportée par une souris infectée

0,00025 sans action

Inj.

N° 379 — Thiosalicylate du N° 361 — D.M.T. = 0,0005 à 0,0007

non guérie avec 0,00025

Inj.

Sel de Seignette du N° 361 — D.M.T. = 0,0007

rechute avec 0,0005 (1)

N° 375 AsO — OH — NH.COCH³ (formule développée) — B

D.M.T. = 0,004 à 0,007

avec 0,001 3 guérisons sur 4 souris inoculées

avec 0,002 3 guérisons sur 4 souris inoculées

Sulfure

N° 371 As = S — NH.COCH³ — OH (formule développée) — B

sans action à 0,010

toxicité très faible

Arséno

N° 367 — AS = As — (CH³.CONH, OH ; NHCO.CH³, OH) (formule développée) — B

à 0,010 action mais rechute le 13ᵉ jour

(1) Il s'agit ici de quatre produits obtenus en dissolvant l'oxyde du stovanol dans l'hyposulfite de sodium, le thioglycolate, le thiosalicylate de sodium, le sel de Seignette. La solution dans l'hyposulfite est très bien supportée et l'on trouvera dans le mémoire sur les oxydes d'arsine, dont il est question plus haut, le compte rendu de plusieurs essais faits avec cette solution.

LES DÉRIVÉS DE L'ACIDE PHÉNYLARSINIQUE (ARSENIC PENTAVALENT) DANS LE TRAITEMENT DES TRYPANOSOMIASES ET DES SPIRILLOSES EXPÉRIMENTALES

Relation entre l'Action thérapeutique des Acides Arsiniques Aromatiques et leur Constitution. (1)

INTRODUCTION

L'étude systématique des propriétés thérapeutiques des acides arsiniques aromatiques avait été négligée, jusqu'à ces derniers temps, en faveur de celle des arsénoïques qui, d'après EHRLICH et ses collaborateurs, sont doués d'une spécificité plus grande contre les parasites (trypanosomes et spirochètes). Ces savants ont montré, en effet, que l'atoxyl et tous ses dérivés contenant l'arsenic sous la forme d'acide n'ont aucune action trypanocide *in vitro*. Au contraire, l'acide arsénieux et les dérivés de l'arsenic trivalent (arsénoïques, oxydes d'arsine) agissent parfois à une dilution extrêmement grande (1/1.000.000 pour l'oxyde de phénolarsine).

Les résultats observés sur l'animal n'ont pu que confirmer EHRLICH dans l'opinion favorable qui se dégageait pour lui des essais *in vitro*. En effet, les belles recherches sur les spirilloses entreprises (par HATA) à l'Institut de Francfort ont établi la supériorité thérapeutique de quelques arsénobenzènes par rapport aux acides arsiniques correspondants. Enfin, d'après EHRLICH, ces derniers donnent lieu, aux doses efficaces, à des troubles nerveux (amaurose chez l'homme, phénomènes giratoires chez les souris : souris danseuses).

Ces idées et ces hypothèses d'EHRLICH ne sont pas sans soulever quelques objections qui ont été exposées par l'un de nous dans ces *Annales* (35, p. 581) et que nous pouvons résumer ainsi :

1° L'action *in vitro* n'implique pas nécessairement l'action *in vivo*. Il existe, en effet, des acides arsiniques plus actifs *in vivo* que certains arsénoïques (EHRLICH et HATA) (2).

2° Il n'est pas démontré que les accidents nerveux soient exclusivement sous la dépendance d'une fonction acide arsinique et on peut imaginer que le déplacement des fonctions existantes ou l'introduction de fonctions nouvelles dans le noyau des acides arsiniques peut détourner ces derniers du système nerveux.

En fait, comme on le verra plus loin, s'il est exact que beaucoup d'acides arsiniques ont une action sur les nerfs, il existe des dérivés de ces acides qui en sont complètement dépourvus. Ainsi se trouve confirmé le point de vue de l'un de nous.

3° C'est par l'effet d'un pur hasard que le 606 s'est montré être le plus efficace des remèdes contre les spirochètes. Aucun de ses isomères ne le vaut. Ce qui revient à dire que si la nitration de l'oxalyl-atoxyl, première étape de la fabrication du 606, avait fixé la position nitrée en ortho par rapport à la fonction arsinique, au lieu de la fixer en méta, la théorie d'EHRLICH s'effondrait, car le dérivé aminé en ortho est très peu actif.

Mais il y a d'autres raisons, au moins aussi fortes, qui devraient orienter les chercheurs plutôt dans la voie des acides arsiniques que dans celle des arsénoïques. Quelque remarquables qu'aient été les résultats pratiques des travaux d'EHRLICH sur les composés arsénoïques, on ne peut en tirer que des renseignements très vagues quant à l'influence qu'exercent la nature et la position des chaînes latérales sur l'action thérapeutique d'un noyau déterminé. Toutes les investigations sur les arsénos sont, en effet, entachées d'erreurs, et cela, tout simplement, parce qu'il est à peu près impossible de les obtenir à l'état de pureté. Quand on voit, par exemple que des échantillons d'arsphénamine (606, arsénobenzol) peuvent avoir une toxicité variant entre 0,08 et 0,20 par kilo d'animal, suivant la manière dont ils sont préparés, on se rend compte

(1) E. FOURNEAU ; M. et Mme TRÉFOUEL ; NAVARRO-MARTIN. *Annales de l'Institut Pasteur.*
(2) En outre le novarsénobenzol n'agit presque pas *in vitro* et la fonction arséno n'est donc pas suffisante à elle seule.

immédiatement de l'inanité des résultats fournis par des essais comparatifs : l'écart de toxicité entre des arsénobenzols de même constitution mais de deux fabrications différentes pouvant être beaucoup plus grand que celui qui existe entre l'un d'eux et un arséno-isomère.

La nécessité d'opérer sur des produits purs, toujours identiques à eux-mêmes, nous aurait donc conduits à instituer, de toute façon, des recherches systématiques sur les acides arsiniques. Les résultats que nous avons déjà obtenus sont des plus intéressants et nous confirment dans l'opinion qu'il convient d'engager désormais les recherches dans cette voie si l'on veut y voir clair dans l'influence vraiment déconcertante que non seulement le remplacement d'une fonction par une autre, mais son simple déplacement, peut exercer sur les propriétés thérapeutiques d'une substance déterminée. Cette opinion (1), a guidé également des chimistes américains (2). Ces auteurs se sont attachés, de préférence, à déterminer l'influence des substitutions portant sur les chaînes fixées à la fonction aminée de l'atoxyl. Ils ont exécuté un travail chimique considérable, mais malheureusement sans grande portée théorique, car les essais thérapeutiques ou physiologiques manquent, exception faite de deux ou trois portant sur les innombrables corps préparés.

Nos propres investigations ont surtout été dirigées dans le sens, indiqué plus haut, des changements d'ordre toxique et thérapeutique apportés par l'éloignement ou le rapprochement de fonctions diverses introduites dans la molécule de l'acide phénylarsinique. En un mot, nous avons tenté de faire, dans la série de l'arsenic, quelque chose d'analogue — toutes proportions gardées — au remarquable travail de MM. Nicolle et Mesnil (3) sur les matières colorantes de la série de la benzidine.

Parmi les corps étudiés, plusieurs étaient connus, mais, comme ils ne se trouvent pas dans le commerce, nous avons été obligés de les préparer nous-mêmes. Nous nous sommes efforcés de les obtenir dans un grand état de pureté, précaution tout à fait essentielle comme on peut en juger par l'exemple suivant : tandis qu'Ehrlich avait établi la dose toxique de l'amino-oxyphénylarsinate de soude (189) au voisinage de 0,025 pour une souris de 20 gr., observant déjà à cette dose des accidents nerveux, nous avons pu élever la quantité tolérée jusqu'à -,035 sans qu'il se manifestât aucun phénomène toxique apparent. Nous avons constaté qu'il était nécessaire et suffisant de faire cristalliser une ou deux fois le sel de soude pour arriver à un degré de pureté à partir duquel la toxicité ne change plus.

Nous devons noter enfin une observation très curieuse. Si nous prenons le même acide que tout à l'heure (acide oxyaminophénylarsinique), même à l'état de grande pureté, et que nous en préparions une solution titrée neutre avec la quantité calculée de carbonate de soude, la solution que nous obtenons ainsi est plus toxique que celle qu'on obtient en dissolvant dans l'eau la quantité correspondante de sel de soude isolé et recristallisé. La différence atteint et dépasse quelquefois un tiers.

Les renseignements sur la préparation, la toxicité et l'action thérapeutique des acides arsiniques sont épars dans la littérature. Étant donnée l'importance que ces substances sont susceptibles d'acquérir, tout au moins comme matières premières, il nous a semblé utile de rassembler tous les éléments qui y sont relatifs en les faisant suivre de nos propres observations chaque fois que nous avons pu les essayer nous-mêmes. Nous présentons ainsi une espèce de monographie assez complète des acides arsiniques aromatiques, la bornant naturellement à ceux avec lesquels des essais thérapeutiques ont été effectués, les autres n'ayant aucun intérêt pour nous, du moins en ce moment.

*
* *

Nos recherches ont porté principalement sur les corps suivants : les trois acides oxyphénylarsiniques : *ortho, méta et para ;* les trois acides aminophénylarsiniques, dont l'un, l'acide p-amino, est connu, on le sait, sous le nom d'atoxyl ; quelques acides diaminophénylarsini-

(1) E. Fourneau. *Préparation des médicaments organiques.* J. Baillière, Paris, 1921.
(2) Jacobs et Heidelberger. *J. Pharm. Exp. Ther. Proc.*, 1919, p. 13 (voir plus loin à Tryparsamide).
(3) Nicolle et Mesnil. *Annales de l'Institut Pasteur*, 20, Juin-Juillet 1906.

ques, oxyaminophénylarsiniques, triaminophénylarsiniques, diamino-oxyphénylarsiniques, dioxyphénylarsiniques.

Enfin, nous avons étudié un certain nombre de dérivés acétylés (amides) des corps précédents, par exemple les acides acétyloxyaminophénylarsiniques, les uréthanes des p- et m-aminobenzamides de l'acide aminooxyphénylarsinique, les urées correspondant à ces amides, les amides aminobenzoylées elles-mêmes, etc.

Une fois pour toutes, nous donnerons la dose maxima tolérée (celle qui ne tue pas l'animal et, dans le cas où le produit détermine des troubles nerveux, celle à partir de laquelle apparaissent ces troubles) pour une souris de 20 gr. Nous désignerons cette dose par : *D.M.T.* La dose curative : *C.T.*, est celle qui guérit définitivement les souris.

I. — Acide Phénylarsinique. Dérivés Halogénés et Nitrés.

Acide phénylarsinique : $C^6H^5AsO^3H^2$.

Préparation. — Action du chlorure d'arsenic sur le mercurephényle et transformation de la fonction chlorure d'arsine en fonction acide arsinique par NaOH et H^2O^2 (1). Action de l'arsénite de sodium sur le chlorure de diazobenzène (Réaction de Barth) (2).

L'acide phénylarsinique a été essayé par Schulz et Igersheimer (3) au point de vue de sa toxicité, et par Plimmer et Thompson (4) sur le nagana expérimental des souris. Ces auteurs montrent que la dose de 1 cm³ d'une solution à 1/400 (0,0025), répétée une ou deux fois, diminue le nombre des trypanosomes chez les animaux traités. Les résultats ont été meilleurs chez des souris ayant eu des rechutes après un traitement par l'atoxyl, car on réussissait à faire disparaître les trypanosomes de la circulation ; mais aucun animal n'a survécu, le produit étant toxique à la dose efficace : 0,0025-0,0050 en deux fois.

Les essais que nous avons faits confirment ces résultats.

Acide 3-5-dichlorophénylarsinique : $C^6H^3(Cl)^2_{3\text{-}5}(AsO^3H^2)_1$.

Préparé par Karrer (5) en diazotant l'acide aminodichlorophénylarsinique.

Est toxique à environ 0,001 pour une souris de 20 gr. Il détermine, en outre, un ictère intense.

Acide 3-5-dichloro-4-iodophénylarsinique : $C^6H^3(Cl)^2_{3\text{-}5}(I)_4(AsO^3H^2)_1$.

S'obtient en traitant le diazo de l'acide dichloroaminophénylarsinique par KI.

Est aussi toxique que l'acide iodé non chloruré (p-iodophénylarsinique), 0,0005 pour une souris de 20 gr. Il détermine, en outre, chez les souris, un ictère intense et de longue durée. Les dérivés halogénés où l'halogène occupe la position para paraissent plus toxiques que ceux qui sont halogénés en *méta* ou en *ortho* (6). Il faut noter que Karrer a préparé les dérivés iodoso et iodophénylarsinique ; ils sont à peu près aussi toxiques que le dérivé iodé, mais l'iodo ne détermine pas d'ictère.

Acide p-nitrophénylarsinique

Ce produit fait disparaître temporairement les trypanosomes de la circulation périphérique des souris infectées par le *T. Brucei*, mais il est plus toxique que l'acide phénylarsinique (7)

---

(1) Lacoste et Michaelis. *Liebig's Ann.*, 201, p. 203. *Ber.*, 27, p. 265.
(2) D.R.P.264.924.
(3) *Arch. exp. Path. Pharmakol*, 2, 1879, p. 147. *Ibid.*, 61, 1909, p. 18.
(4) *Proc. R. Soc.*, 69, 1907, p. 505.
(5) *Ber.*, 47, 1914, p. 1789 ; *Ber.*, 42, 1909, p. 2953.
(6) *Arch. farm. sper.*, 8, 1909, p. 395. *Ibid.*, 2, 1911, p. 47. *Ibid.*, 12, 1911, p. 1. *Ber.*, 41, 1908, p. 1856. D.R.P. 205, 449. *Ber.*, 43, 1910, p. 534 et 47, 1914, p. 96, 1779.
(7) Plimmer et Thompson. *Proc. R. Soc.*, 79, 1909, p. 505.

II. — Acides Oxyphénylarsiniques.

ACIDE P-OXYPHÉNYLARSINIQUE (253) : $C^6H^4(OH)_4(AsO^2H^2)_1$.

Préparation. — Diazotation de l'acide anilarsinique en solution sulfurique et chauffage au bain-marie.

Action de l'acide arsinique sur le phénol (1). Arsénite de sodium sur l'aminophénol diazoté (2).

EHRLICH donne comme dose toxique pour une souris de 20 gr. : 1 cm^3 d'une solution à 1/75, soit 0,013. D'après BREINL et NIERENSTEIN, l'introduction d'un OH a une influence nette dans le sens d'une diminution de toxicité de l'acide phénylarsinique, mais les propriétés parasiticides paraissent être diminuées. Ces auteurs trouvent même que l'action de ce produit est nulle. Par contre, dans l'ouvrage de BERTHEIM, on trouve la phrase suivante : « Le groupement (OH) C^6H^4 As = est devenu important au point de vue biologique. » Mais BERTHEIM semble s'appuyer sur l'exemple du salvarsan qui contient effectivement un OH.

Nous avons essayé l'acide p-oxyphénylarsinique sur le nagana expérimental des souris. Le résultat de nos essais est très différent de celui obtenu par BREINL et NIERENSTEIN. L'oxyphénylarsinate de soude possède une action trypanocide plus élevée que celle de l'atoxyl, du moins sur la souris (3), ainsi qu'on peut s'en convaincre en examinant le tableau suivant et en le comparant à celui qui correspond à l'atoxyl et que l'on verra plus loin.

SOURIS N°	DOSES	RÉSULTATS
1.	0,001	Action nulle.
2.	0,002	Guérie pendant 10 jours.
3.	0,005	Guérie définitivement.
4.	0,010	Guérie définitivement, choréique les 12 premiers jours après traitement, puis redevient normale.

La toxicité est bien celle qui a été indiquée par EHRLICH, c'est-à-dire environ 12 à 13 mgr. C/T = 1/2 à 1/3.

ACIDE O-OXYPHÉNYLARSINIQUE (4) (261) : $C^6H^4. (OH)_2(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Décomposition par HCl étendu du diazoïque de l'acide ortho-aminophénylarsinique. Le sel de soude cristallise avec 4 H^2O.

Le 261 a une certaine action sur les trypanosomes, mais, aux doses tolérées, on n'arrive pas à guérir une souris infectée. Une souris ayant reçu 0 gr. 010 meurt après huit heures sans être débarrassée de ses parasites ; avec 0,005, on observe des troubles nerveux vers la onzième heures, intoxiquée. 0,003 font diminuer momentanément la quantité de parasites, mais l'animal meurt infecté vers la quinzième heure.

ACIDE M-OXYPHÉNYLARSINIQUE (5) (264) : $C^6H^4(OH)_3(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Décomposition du diazoïque de l'acide méta-aminophénylarsinique.

Cette substance ne semble pas avoir été essayée avant nous. Nous avons trouvé 0,0007 comme D.M.T. ; avec 0,002 on guérit définitivement une souris de 20 gr. infectée de nagana (15 parasites par champ au moment de l'injection) ; avec 0,001 on observe une rechute le cinquième jour. C.T. = 1/3.

ACIDE DICHLORO-3-5-OXY-4-PHÉNYLARSINIQUE :
$C^6H^4(Cl)^2_{3\text{-}5}(OH)_4(AsO^3H^2)_1$.

(1) D.R.P.205616. *Centralblatt*, 1, 1909, p. 807.
(2) D.R.P.250264, C. 2, 1912, p. 882. BARROWCLIFF, PYMAN. *J. Chem. Soc.*, 93, 1895. D.R.P. 205449 et D.R.P. 223796. BERTHEIM, B. 41, 1854.
(3) L'oxyphénylarsinate de sodium essayé sur l'homme par le Dr BLANCHARD s'est montré, par contre, peu efficace et assez toxique, dans tous les cas inférieur à l'atoxyl (communication particulière).
(4) JACOB et HEIDELBERGER. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, p. 144F.
(5) JACOB et HEIDELBERGER. *Ibid.* e

Préparation. — Action de l'hypochlorite de sodium sur le 4-oxyphénylarsinate de soude (1).

A été étudié par Ehrlich et Hata sur la fièvre récurrente. Suivant ces auteurs, la dose tolérée est d'environ 0,014 pour une souris de 20 gr. La dose efficace est de 0,010. Ce produit donne des souris danseuses (2).

Comme on peut s'en rendre compte en comparant ces résultats à ceux que nous avons observés, l'introduction du chlore dans la mol. de l'acide oxyphénylarsinique aurait une action défavorable, mais pour pouvoir l'affirmer il faudrait que nous eussions nous-mêmes essayé le dérivé chloré.

Acide acétylparaoxyphénylarsinique (267) :
$C^6H^4(OCOCH^3)_4(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Acétylation de l'acide paraoxyphénylarsinique (3).

$$D.M.T. = 0{,}014 \; ; \; D.C. = 0{,}004 \; ; \; \frac{C}{T} = \frac{1}{3 \text{ à } 4}.$$

L'acétylation a une influence nettement favorable.

Acides aminophénylarsiniques.

Acide o-aminophénylarsinique (4) (254) : $C^6H^4(NH^2)_2(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Diazotation de l'o-nitraniline et traitement par l'arsénite de soude. Réduction par SO^4Fe et NaOH :

$$C^6H^4(NH^2)_1(NO^2)_4 — C^6H^4(NO^2)_2(N = NCl)_1.$$
$$C^6H^4(NO^2)_2(AsO^3H^2)_1 — C^6H^4(NH^2)_2(AsO^3H^2)_1.$$

Cet acide est à la fois plus toxique et moins actif que ses isomères (5). Il est très instable vis-à-vis de l'iode et perd facilement son arsenic. D'après Nierenstein, il est inactif sur les trypanosomes. Nous avons observé une certaine action, mais aux doses déjà mortelles : D.M.T. = 0,003. La dose de 0,002 n'a pas d'action sur les trypanosomes.

Acide m-aminophénylarsinique (240) : $C^6H^4(NH^2)_3(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Diazotation de la m-nitraniline (Barth-Schmidt). Réduction par l'amalgame de sodium ou, avec de mauvais rendements, par SO^4Fe et NaOH (6).

Cet acide, contrairement au précédent, est caractérisé par une grande stabilité ; c'est ainsi que l'eau de brome fournit un acide bromé aminé au lieu de faire sauter l'arsenic. Nierenstein a essayé l'acide méta, mais l'a trouvé inférieur (action fugace) au para. Il ne donne aucune indication sur les doses.

Suivant nos expériences, la D.M.T. = 0,0045 (souris de 20 gr.). Nous avons traité trois souris naganées : une avec 0,010 qui est morte trois jours après l'injection, sans trypanosomes, mais avec des phénomènes choréiques ; une deuxième souris, ayant reçu 0,005, a été débarrassée de ses parasites pendant douze jours ; la dose de 0,002 injectée à la troisième souris n'a permis d'obtenir qu'un léger retard de la mort (deux jours) sur les témoins et le sang n'a été à aucun moment libéré de parasites.

Acide para-aminophénylarsinique (atoxyl).

L'histoire de l'atoxyl est trop connue pour que nous ayons à y revenir en détail ; nous nous bornerons à indiquer les chiffres des doses toxiques et des doses actives, car, d'une part,

(1) D.R.P.235430, C. 2, II, p. 172-173.
(2) Ehrlich et Hata, p. 36 (p. 19, éd. allemande).
(3) Barrowcliff, Pyman (*J. Chem. Soc.* 93, 1895).
(4) Benda, *Ber.*, 1911, 44, p. 3304.
(5) Cf. p. 573. Bertheim. *Organische Arsenverbindungen*, 1913, p. 76.
(6) Bertheim. *Ber.*, 41, p. 1656. — Benda. *Ber.*, 44, p. 3299. — Michaelis. *Ber.*, 27, p. 263 ; *Ann. Liebig*, 320, p. 294.

ils sont épars dans beaucoup de publications et, d'autre part, on pourra comparer ainsi ce produit à tous ceux que nous avons mis en expérience.

D'après Roehl (1), la D.M.T. par kilo d'animal (injection sous la peau) est : souris, 0,07 ; rat, 0,17 ; cobaye, 0,08 ; lapin, 0,07 ; chien, 0,01.

Les doses toxiques données par Blumenthal (2) sont trop élevées : 0,40 ,injection sous la peau ; 0,20, injection intraveineuse (par kilo de lapin),

Action sur les trypanosomes. — Avec l'atoxyl on a pu, dans les cas les plus favorables, observer des guérisons dans la proportion de 40 % (Roehl). Browning (3) a même obtenu des chiffres inférieurs pour la même infection (nagana des souris), 8 %. Beaucoup de souris meurent intoxiquées après avoir reçu la dose minima thérapeutique. La dose la plus favorable, suivant les divers expérimentateurs, paraît être 1/300, c'est-à-dire 0,0033 pour une souris de 20 gr. Le tableau suivant, emprunté à Browning, donne le résultat du traitement du nagana expérimental chez un grand nombre de souris :

DOSES ATOXYL	GUÉRIES	RECHUTES	JAMAIS libérées de parasites	INTOXIQUÉES	TOTAL des souris traitées
1 200-1 250 . . .	1	8	3	10	22
1,300	5	30	16	18	69
1 250-1 450 . . .	0	8	5	1	14

Comme on le voit, on peut obtenir des guérisons, mais seulement au prix d'un grand nombre d'intoxications et de rechutes.

D'après Laveran (3), l'atoxyl est inactif sur les infections expérimentales dues au *T. congolense*, et presque inactif sur le *T. dimorphon.* — Plimmer et Thompson (4) (nagana expérimental des rats) signalent une action passagère favorisant la création des races arséno-résistantes. Les mêmes observations ont été faites dans le traitement des infections du cobaye par le *T. Ugandæ* (type *Brucei*). — Lafont et Dupont (5) ont de bons résultats, avec ce médicament, sur l'infection produite sur le cobaye par les *T. rhodensiense* et *gambiense.* Des doses de 0,15-0,20 par kilo amènent une guérison définitive. — L'atoxyl a été essayé, sans beaucoup de succès, par Léger et Tegera (6) sur l'infection expérimentale des souris due au *T. venezuelense.*

Malgré ces résultats peu favorables, l'atoxyl n'en est pas moins très employé dans le traitement des trypanosomiases humaine et animale. Bien mieux, c'est le seul médicament arsenical dont l'usage se soit maintenu (souvent associé à celui de l'émétique). On peut être certain que si l'atoxyl avait été trouvé récemment, on n'aurait pas songé à l'utiliser sur l'homme, car beaucoup de composés arsenicaux lui sont très supérieurs quand on les fait agir sur l'animal.

Acide p-diméthylaminophénylarsinique (7) :

Cet acide, préparé par Michaelis (8) en oxydant le produit de l'action du chlorure d'arsenic sur la diméthylaniline, est à la fois plus toxique que l'atoxyl et moins actif (9). La méthylation de la fonction aminée a donc une action nettement défavorable.

Acide 3-méthyl-4-anilarsinique (Kharsine) (10).

La kharsine a été surtout préconisée en Angleterre pour remplacer l'atoxyl ; elle est un peu plus toxique que l'atoxyl et ne paraît pas avoir sur lui une supériorité marquée.

(1) Roehl. *Z. Immunit.*, 1, 1909, p. 633.
(2) Blumenthal. *Berl. klin. Woch.*, 1902.
(3) Browning. *J. Path. Bact.*, 12, 1908, p. 536.
(4) Laveran. *Bull. Soc. Path. exot.*, 2, 1909, p. 526.
(5) Plimmer et Thompson. *Proc. R. Soc.*, 79, 1907, p. 505.
(5) Lafont et Dupont. *Bull. Soc. Path. exot.*, 8, 1915, p. 37.
(6) Léger et Tégéra. *Bull. Soc. Path. exot.*, 13, 1920, p. 7.
(7) *Ber.*, 41, 1908, p. 1514. D.R.P.200.065.
(8) *Liebig's Ann.*, 320, 1902, p. 295.
(9) Breinl. *Ann. Méd. trop. et Parasit.*, 403, 1909, p. 3.
(10) D.R.P.219.210. E.P.15.937. *Ber.*, 41, 1908, p. 931. — Benda. *Ber.*, 41, 1908, p. 1760. — Pyman. E. P., 1908, 855;

Dérivés des acides aminophénylarsiniques.

Dans le brevet D.R.P. 191.548, on trouve la phrase suivante :

L'introduction d'un reste acide modifie notablement l'action toxique. Certains de ces restes, par exemple : le phénoxyacétique, augmentent la toxicité, tandis que d'autres, en particulier le reste phtalique, la diminuent dans une forte proportion. Des recherches sur les trypanosomiases montrent que les dérivés acétylés agissent mieux que les acides aminés libres.

Les produits décrits dans ce brevet sont : les dérivés formylés, acétylés, phtalylés, butyrylés, chloracétylés, benzoylés, l'amide malonique et l'urée. Aucun chiffre n'est donné, ni relativement aux doses toxiques, ni aux doses curatives. Seule l'arsacétine paraît avoir été retenue.

Arsacétine.

Préparée pour la première fois par Ehrlich et Bertheim, l'arsacétine a été essayée par Browning (1), Moore, Nierenstein et Told (2), Breinl. Elle est moins toxique chez les animaux très sensibles à l'atoxyl (chiens), mais la différence de toxicité n'est pas aussi appréciable chez le cheval ou chez le cobaye. Quand on s'adresse à la souris comme animal d'expérience, l'influence de l'acétylation du groupe aminé se fait sentir d'une manière appréciable. Ainsi une souris de 20 gr. peut supporter des doses d'acétylatoxyl de 0,025-0,033, qui permettent, d'après Browning (1), d'obtenir 93 % de guérisons chez les souris infectées de nagana, tandis qu'avec l'atoxyl, comme on l'a vu, on ne peut dépasser 8 % (dose employée : 0,002 à 0,003).

Cependant les résultats obtenus avec l'arsacétine chez les grands animaux ne sont pas supérieurs à ceux que donne l'atoxyl. En outre, l'acétylatoxyl provoque facilement des troubles nerveux (souris danseuses — amaurose chez l'homme). Son emploi a été abandonné.

Orsudan : 4-acétamino-3-méthylphénylarsinate de sodium.

Il a été proposé par Pyman et Reynolds (3). C'est le dérivé acétylé de la kharsine. Il est beaucoup moins toxique que cette dernière. Sur la souris, la dose de 0,025 est active ; les parasites disparaissent à la suite d'une seule injection, mais on observe des récidives. Deux rats ont eu des rechutes cent vingt-cinq jours après avoir reçu la dose de 0,075 ; un autre après cent cinq jours avec une dose de 0,06. Chez les cobayes (*T. Gambiense*) les parasites disparaissent toujours après la première injection de 0,025, mais on observe des récidives (4).

L'orsudan est, paraît-il, assez employé dans le traitement de la dourine des chevaux, en association avec l'émétique.

Méthényl-atoxyl : $(CH^2N)_4(C^6H^4)(AsO^3NHa)_1$.

Combinaison du formol et de l'atoxyl.

Ce produit a été essayé par Breinl et Nierenstein (5) sur les rats infectés de *T. Evansii* ; ils ont observé une disparition temporaire des parasites à la suite de 2-3 injections de 0,025, mais non seulement on n'obtient pas de guérisons définitives avec cette combinaison, mais encore elle détermine des abcès aux points de l'injection.

1-2-oxybenzylidène-atoxyl : $(OH)_2.C^6H^4(CH = N)_{1\text{-}4'}.\ C^6H^4(AsO^3NaH)_{1'}$.

Combinaison de l'atoxyl et de l'aldéhyde salicylique.

Breinl et Nierenstein (6) ont également étudié cette substance, préparée dans le but d'introduire l'atoxyl à l'état naissant dans l'organisme, dans l'espoir que, par hydrolyse, elle

---

(1) Browning. *Brit. med. J.*, 16 Novembre 1907.
(2) Moore, Nierenstein et Todd. *Ann. Méd. trop. et Parasit.*, 2, 1908, p. 269.
(3) *Trans. Chem. Soc.*, 1908, 93, 1181. E. P., 1908, p. 855.
(4) Breinl et Nierenstein. *Ann. Méd. trop. et Parasit.*, 3, III, 1909.
(5) *Ibid.*
(6) *Ibid.*

libérerait à la fois de l'acide salicylique et de l'atoxyl, l'acide salicylique devant agir en même temps comme désinfectant interne.

Les expériences montrent que chez le rat infecté par le *T. Brucei*, même la dose élevée de 0,025 pour 170 gr. d'animal n'amène pas la disparition des parasites du sang.

OXYBENZYLIDÈNE-ATOXYL-1-4.

(Dérivé de l'aldéhyde p-oxybenzoïque). Condensation de l'oxybenzaldéhyde avec l'atoxyl (1).

Sur trente-trois rats traités par BROWNING (2) soit avec ce produit, soit avec l'arsacétine, trente et un ont été guéris, soit 93 % de guérisons. Les résultats sont donc bons ; il semble que l'influence d'une fonction phénolique en para, même en dehors du noyau portant l'arsenic, se fasse ici sentir. Le même auteur admet que la condensation de l'aldéhyde p-oxybenzoïque avec l'atoxyl peut se faire dans le corps de l'animal ; en effet, des souris nourries pendant plusieurs jours avec des biscuits contenant le dit aldéhyde supportent une dose de 1/100 de gramme d'atoxyl, et cela ne peut s'expliquer que par la formation d'une combinaison peu toxique. Les doses employées par BROWNING sont de 0,025 à 0,033.

TRIOXYBENZYLIDÈNE ATOXYL.

Combinaison de l'aldéhyde phloroglucinique avec l'atoxyl (3).

Ce produit n'agit pas sur les trypanosomiases.

AZOPHÉNOLATOXYL (4) : $OH.C^6H^4.(N — N)_{1.4'}C^6H^4.(AsO^3H^2)_{1'}$.

AZONAPHTOLATOXYL (5).

Aucun de ces deux derniers produits n'agit.

ACIDE PHÉNAZINEDIARSINIQUE (6) :

$$AsO^3H^2{}_1.C^6H^3\left(\begin{matrix} N \\ \langle\ |\ \rangle \\ N \end{matrix}\right)C^6H^3.(AsO^3H^2)_1.$$

Ce produit n'a aucune action sur les trypanosomiases.

ACIDE 4-DIMÉTHYLAMINO-2-MÉTHYLAZOBENZÈNARSINIQUE :

$[(CH^3)^2N]_4C^6H^4(N = N)_{1.4'}C^6H^3(CH^3)_{2'}\ AsO^3H^2)_{1'}$.

Cet azoïque a une légère action sur les trypanosomiases, mais, s'il en fait diminuer le nombre, il n'arrive pas à guérir les rats qui meurent généralement après quelques jours (7).

HECTINE : $C^6H^5.(SO^2NH)_4C^6H^5(AsO^3H^2)_1$.

Amide benzènesulfonique de l'atoxyl.

Préparée par MOUNEYRAT (8). Il est un peu moins toxique que l'atoxyl, chez les souris, et ces animaux supportent 0,004 (pour 15 gr.). Il l'est encore beaucoup moins pour le rat : 0,5, le cobaye : 0,08-10, le lapin : 0,50 (par kilogramme d'animal). Il n'a presque pas d'action sur les trypanosomiases.

MÉTHYLÈNESULFOXYLATE DE L'ATOXYL :

$(AsO^3H^2)_1.C^6H^4.(NH.CH^2.OSONa)_4$.

D'après ABELIN (9), l'introduction d'un groupe méthylène sulfonique diminue la toxicité

(1) D. R. P. 193.542.
(2) *Brit. med. J.*, 16 Novembre 1907.
(3) EHRLICH. *Ber.*, 42, p. 28. — BREINL et NIERENSTEIN. *Ann. Méd. trop. et Parasit.*, 3, 1909, p. 403.
(4) BARROWCLIFF. *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 1893.
(5) *Ibid.*
(6) *Ibid.* NIERENSTEIN. *Ann. Méd. Trop.*, 4, 1909, p. 405.
(7) BARROWCLIFF. *Loc. cit.* — BREINL et NIERENSTEIN. *Ann. Méd. trop. et Parasit.*, 3, 1909.
(8) Brev. fr. 401.586, 1908. *Bull. et Mém. Soc. méd. Hôp.*, Paris, 4 Juin 1909.
(9) *Bioch. Z.*, 78, 1917, p. 191.

de l'atoxyl. Les souris tolèrent des doses deux fois supérieures à celle de cette dernière, mais s'il paraît indubitable que l'action thérapeutique du dérivé sulfoné est inférieure à celle de l'atoxyl, elle n'a pu être déterminée avec certitude.

Urée asymétrique de l'atoxyl (1) : $(AsO^3H^2)_1.C^6H^4(NH.CONH^2)_4$.

L'urée asymétrique de l'atoxyl se prépare en traitant l'atoxyl par du cyanate de potasse en solution aqueuse en présence d'acide acétique. Cette urée serait caractérisée — d'après le brevet allemand — par une grande diminution de la toxicité, relativement à la matière première. Chez la souris, elle est moins toxique que l'arsacétine, car l'animal supporte des doses supérieures à 0,012. Même chez le lapin, l'urée est moitié moins toxique que l'arsacétine. L'action thérapeutique serait également plus forte, car une seule dose suffit à guérir définitivement les souris dans la grande majorité des cas. Malgré ces résultats favorables, cette urée n'a pas été employée.

Urée symétrique de l'atoxyl (2) : $[(AsO^3H^2)_{1.1'}C^6H^4(NH^2)_{4.4'}]^2CO$.

Est également moins toxique que l'atoxyl, mais ses propriétés curatives sont nulles.

Allyl-thiocarbamino p-anilarsinique :
$(CH^2 = CH.CH^2.NH.CS.NH)_4.C^6H^4(AsO^3H^2)_1$.

Condensation de la thiosinamine avec l'atoxyl (3).
Est moins toxique que l'atoxyl.

Tryparsamide : $C^6H^4 \langle {(AsO^3NaH) \atop (NHCH^2CONH^2)}$.

Préparation. — Action de la chloroacétamide sur l'atoxyl.

La tryparsamide, ou acide phénylglycinamide-arsinique (sel de soude), fait partie d'une grande série de composés arsenicaux préparés par Jacobs et Heidelberger (4) et étudiés par Brown et Miss Pearce (5) sur les infections produites par les trypanosomes et les spirochètes. C'est une substance *beaucoup* moins toxique que l'atoxyl et, à ce point de vue, elle est intéressante, car rien ne prouve que *toujours* la diminution de la toxicité doit aller de pair avec celle de l'action thérapeutique. Doses pour une souris, 2-2 gr. 25 par kilogramme (0,04-0,042 pour 20 gr.) ; rat, 0,75 ; cobaye, 1,50.

Les auteurs ont noté de très bons résultats sur différentes trypanosomiases de la souris, du rat, du cobaye, du lapin, mais ils n'ont pas été confirmés par d'autres expérimentateurs, en particulier par Léger et Tégéra (6), ni par nos propres expériences (7). En outre, Adler (8) qui a étudié la tryparsamide sur le *T. Brucei* des rats et le *Rhodensiense* chez les souris, a constaté que la dose curative pour le rat était de 0,70 par kilogramme, voisine par conséquent de la D.M.T. ; il n'a observé aucun effet sur le *Rhodensiense.* Le C/T que Brown et Miss Pearce avaient évalué à 1/8 a été trouvé par nous (Navarro) de 1/3, dans les cas les plus favorables (nagana). Sur le *T. Venezuelense* les résultats, d'après Léger et Tégéra, ne sont pas supérieurs à ceux qu'on observe avec l'atoxyl.

Miss Pearce (9) a publié également les résultats obtenus sur les trypanosomiases humaines. La tryparsamide possède certains avantages sur l'atoxyl, en particulier la facilité de son emploi, mais, d'une part les observations faites par Miss Pearce ne portent pas sur un temps assez long ; d'autre part, d'après le travail récent de Lefrou et Ouzilleau (10), la tryparsamide n'est pas chez l'homme supérieure à l'atoxyl. Par contre pour Bbanchard et Laigret ce serait le meilleur médicament existant.

---

(1) D. R. P. 213.155, Br. fr. 1908-1910, p. 1036. — Mouneyrat, Br. fr., 201.586.
(2) D. R. P. 191.548.
(3) Thoms, D. R. P. 294.632.
(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 1581, 1587, 1600, 1809, 1822, 1826, 1834.
(5) *J. Exp. Med.*, 30, p. 417, 496 ; 33, p. 193.
(6) *Bull. Soc. Path. exot.*, 13, 1920, p. 7.
(7) Navarro-Martin. Ces *Annales*, 1922, p. 38.
(8) *Ann. Méd. trop. et Parasit.*, 15, 1921, p. 4.
(9) *J. Exp. Med.*, 64, 1921, supp. 1.
(10) *Bull. Soc. Path. exot.*, 1922 p. 802.

Uréide de l'acide phénylglycinarsinique : $C^6H^4(AsO^3H^2)_1(NHCH^2CONHCONH^2)_4$. et β-méthyluréide de l'acide phénylglycinarsinique (1).

La toxicité des uréides pour les animaux de laboratoire est relativement faible, mais elle est beaucoup plus forte pour les méthyluréides que pour les uréides. Il y a peu de différences, par contre, entre les uréides et les amides sur la plupart des animaux ; seul le lapin montre une sensibilité très grande pour ces dernières substances. Le tableau ci-après montre la différence suivant les produits et les animaux :

ANIMAUX	AMIDE	URÉIDE	MÉTHYLURÉIDE
	Par kilo	Par kilo	Par kilo
Souris	2,25	2,5	1,0
Rats	0,75	1,6	1,75
Cobayes	1,5	1,6	0,9
Lapins	0,9	2,6	1,5
Singes	1,25	»	2,25

L'action curative a été étudiée sur des animaux infectés par le *T. Brucei*. Les doses de 1 gr. par kilogramme, de l'uréide dans le péritoine et de 0,6 dans les veines sont suffisantes pour guérir les souris. Chez le rat on injecte entre 0,75 et 0,50.

Pour la méthyluréide la dose moyenne est de 0,225 pour le souris. Sur le *Trep. pallidum*, les effets sont incertains et très peu d'animaux sont guéris radicalement.

Dérivés amino-benzoylés de l'atoxyl.

Nous arrivons maintenant à une série de produits nouveaux intéressants, car ils sont dépourvus d'action sur les nerfs. Par contre, ils agissent sur les éléments figurés du sang, au moins *in vivo*, car, *in vitro*, ils ne déterminent pas d'hémolyse (2).

p-aminobenzoyl-atoxyl (249) : $(AsO^3H^2)_{1'}.CH(NH.CO)_{1-1'}C^6H^4(NH^2)_4$.

Saponification de l'uréthane correspondante (243) par la soude diluée.

Le 249 a été essayé sur le nagana des souris. La D.M.T. est 0,0035-0,004 pour des souris de 20 gr. ; avec 0 gr.001 on stérilise définitivement l'animal.

C/T = 1/3, le coefficient n'est donc pas très élevé. Toutefois, l'action est régulière et constante et, enfin, à aucun moment, nous n'avons observé de phénomènes toxiques d'ordre nerveux (souris choréique ou danseuse), pas même aux doses mortelles. Cette propriété, que nous noterons également avec des dérivés analogues du 189, est particulièrement intéressante (3).

Nous pensions que le 249, dont l'activité thérapeutique (au moins sur le nagana des souris) est supérieure à celle de l'axotyl, dont il possède d'ailleurs le même groupement actif, et qui n'a aucune action élective sur les centres nerveux, pourrait jouer un rôle important dans la thérapeutique des trypanosomiases. Mais, essayé sur l'homme par le Dr Blanchard (comm. privée), ce produit n'a montré aucune supériorité sur l'atoxyl.

Acétylaminobenzoyl-atoxyl (266).

Ce corps est le dérivé acétylé de l'acide précédent (249). L'acétylation a pour résultat la

(1) Brown et Pearce. *J. Pharm. exp. Ther.*, 1920, p. 240. — Jacob et Heidelberger, *loc. cit.*
(2) Communication verbale de M. Delezenne et de Mlle Ledebt.
(3) L'action sur les nerfs a été signalée dans presque tous les cas où on a injecté des dérivés de As pentavalent de la série aromatique (ac. arylarsinique) et, comme nous l'avons déjà dit, c'est une des raisons qui ont poussé Ehrlich à rejeter systématiquement leur emploi. On sait que les lésions du nerf optique produites par l'atoxyl constituent un des principaux inconvénients de l'emploi de cette drogue qui, malgré tout, à cause de ses autres qualités, conserve une supériorité sur tous les autres dérivés arsenicaux dans le traitement des trypanosomiases humaines.

disparition presque totale de l'action thérapeutique, D.M.T. = 0,004. D.C. = 0,004. Pas de troubles nerveux.

URÉTHANE BENZOYL-ATOXYL (243) :

Préparation. — Action du chlorure de l'acide p-uréthane aminobenzoïque, en solution éthérée, sur l'atoxyl, en présence d'acétate de soude :

$$(ClCO)_1C^6H^4(NH.CO^2C^2H^5)_4 + (NH^2)_4.C^6H^4.(AsO^3H^2)_1 = (C^2H^5OCO.NH)_4.C^6H^4\,(CO.NH)_{1-4'}.C^6H^4.(AsO^3H^2)_{1'}.$$

L'uréthane du 249 est légèrement moins toxique que ce dernier. D.M.T. = 0,005 (20 gr. souris) mais, par contre, l'action thérapeutique est très diminuée ; c'est seulement aux doses élevées qu'on constate une diminution temporaire des parasites. Nous n'avons jamais observé de souris choréiques.

URÉE DE L'AMINOBENZOYL-ATOXYL (265) :

$$\left((AsO^3H^2)_{1'}.C^6H^4.\left(\begin{array}{c} NH \\ | \\ CO \end{array}\right)_{1-4'} \begin{array}{c} \\ | \\ C^6H^4.(NH)_4 \end{array} \right)^2 CO$$

Cette urée n'est pas encore toxique à la dose de 0,050, mais elle détermine des escarres très étendues, qui en rendent l'emploi difficile. Même à cette dose élevée elle n'agit pas sur les trypanosomiases.

DIAMINOBENZOYL-ATOXYL (251) :

$$(NH^2)^2_{3-4}.C^6H^4(CO.NH)_{1-4'}.C^6H^4(AsO^3H^2)_{1'}.$$

Préparation. — Nitration du 243. Saponification du dérivé nitré par SO^4H^2 conc. à 80°. Réduction par hydrosulfite :

$$(C^2H^5.OCO.NH)_4.C^6H^4\,(CO.NH)_{1-4'}.C^6H^4.(AsO^3H^2)_{1'} — (C^2H^5.OCO.NH)_4.C^6H^3(NO^2)_3\,(CONH)_{1-4'}.C^6H^4.(AsO^3H^2)_{1'} — (NH^2)^2_{3-4}.C^6H^4\,(CONH)_{1-4'}.C^6H^4(AsO^3H^2)_{1'}.$$

Ce corps possède, comme on le voit, une fonction aminée de plus que le 249. La toxicité est fortement diminuée (6-7 fois) D.M.T. = 0,020 (20 gr. s). Pas plus que les produits précédents, il n'occasionne de troubles nerveux. Le coefficient thérapeutique n'est pas sensiblement supérieur à celui du 249, car il est nécessaire d'administrer une dose de 0,006 pour obtenir une guérison définitive. L'action désintoxicante d'une deuxième fonction aminée apparaît donc ici, comme dans le cas que nous examinerons plus loin, d'un acide 3-4-diaminophénylarsinique (amino-atoxyl).

P-OXYBENZOYL-ATOXYL (263) :

$$(OH)_4.C^6H^4.(CONH)_{1-4'}.C^6H^4(AsO^3H^2)_{1'}.$$

Préparation. — Se prépare en décomposant le diazo du 249 par l'eau acidulée. On remplace ainsi NH^2 par OH.

La D.M.T. est voisine de 0,006. Avec 0,001 les trypanosomes disparaissent momentanément, mais il y a une rechute après quelques jours. La dose toujours curative est 0,002 C/T = 1/3

AMINOPHÉNYLACÉTYLATOXYL (255) :

$$(NH^2)_4.C^6H^4.(CH^3CO.NH)_{1-4'}.C^6H^4(AsO^3H^2)_{1'}.$$

Préparation. — Chlorure d'acide p-nitrophénylacétyl en solution éthérée sur l'atoxyl + acétate de soude. Réduction par hydrosulfite :

$$(NO^2)_4C^6H^4(CH^2COCl)_1 + (NH^2)_4C^6H^4(AsO^3H^2)_1 = (NO^2)_4C^6H^4(CH^2CONH)_{1-4'} — C^6H^4.(AsO^3H^2)_{1'}.(NH^2)_4.C^6H^4.CH^2(CONH)_{1-4'}.C^6H^4(AsO^6H^2)_{1'}.$$

Est un peu moins toxique que le 249. D.M.T. = 0,006 (20 gr. s), mais, il est aussi moins actif. A la dose de 0,002 on observe une stérilisation passagère ; il faut injecter 0,003 pour une stérilisation définitive C/T = 1/2.

ACIDE ACÉTYL-M-AMINOPHÉNYLARSINIQUE (241) :
$(AsO^3H^2)_1C^6H^4(NH.COCH^3)_3$.

Préparation. — Acétylation du 240 par l'anhydride acétique.

C'est un isomère de l'arsacétine. Comme dans le cas de l'atoxyl, l'introduction du groupe acétylé diminue la toxicité proprement dite. D.T. = 0,015, mais déjà à la dose de 0,010 on observe des souris danseuses (ce produit est même particulièrement actif sur le système nerveux). Il est nécessaire d'injecter plus de 0,005 pour observer une guérison définitive. Le coeff. thér. C/T n'est donc pas supérieur à 1/2.

ACIDE ACÉTYL-O-AMINOPHÉNYLARSINIQUE (256) :
$C^6H^4.(NH.COCH^3)_2.(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Acétylation du 254 par l'anhydride acétique.

On a vu que l'o-aminophénylarsinate de soude était plus toxique que le dérivé *méta*. Il en est de même de son dérivé acétylé, comparé à l'acétyl-méta-anilarsinique. Ainsi 0,010 tue l'animal et 0,005 n'exerce aucune action sur la marche de l'infection (nagana) ; c'est seulement au voisinage de la dose mortelle qu'on observe une disparition temporaire des parasites.

En résumé, nos expériences confirment celles de NIERENSTEIN (1). Des acides *ortho, méta* et *para* aminés c'est le dernier qui est le plus actif, puis vient le méta et enfin l'ortho qui a une activité presque nulle. La toxicité du dérivé ortho jointe à sa faible activité thérapeutique, caractère qu'on retrouve aussi chez les dérivés phénoliques, est peut-être le résultat le plus net de toute l'expérimentation chimio-thérapeutique faite jusqu'ici.

Nous allons étudier maintenant une série de produits qui possèdent deux fonctions fixées sur la molécule de l'acide phénylarsinique, l'une d'elles étant, dans la plupart des cas, une fonction aminée libre ou substituée.

Acides oxyaminophénylarsiniques

ACIDE AMINO-OXYPHÉNYLARSINIQUE (189) :
$C^6H^3(OH)_4(NH^2)_3(AsO^3H^2)_1$.

Préparation (2). — Réduction de l'acide oxynitrophénylarsinique par SO^4Fe et NaOH :

$$C^6H^3(OH)_4(NO^2)_3(AsO^3H^2)_1 \rightarrow C^6H^3(OH)_4NH^2)_3(AsO^3H^2)_1$$

Nous ne reviendrons pas sur les raisons qui nous ont fait entreprendre des recherches dans la série de l'acide oxyaminophénylarsinique, elles ont été exposées par l'un de nous dans ces *Annales* (3) et reprises dans la partie théorique de ce travail. Nous avons fait une étude particulièrement soignée de ce corps (à l'état de sel sodique) en établissant les doses toxiques pour les souris, cobayes, lapins et poules.

Les résultats de l'expérimentation sur les trypanosomes, les spirilloses et la syphilis ont déjà été publiés (3). Nous rappellerons simplement ici que la D.M.T. pour la souris est de 0,035 (comme nous l'avons déjà dit nous considérons comme D.M.T. celle qui ne détermine pas de

(1) *Organische Arsenverbindungen.* Stuttgart, 1912, p. 73.
(2) M. L. B. D. R. P. 224.953. — BENDA et BERTHEIM. *Ber.*, 41, 1908, p. 1657 et 44, 1911, p. 3299.—CHRISTIANSEN *J. Amer Chem. Soc.*, 42, n° 11, p. 2402.
(3) Septembre 1921, 35, p. 571.

troubles nerveux). HATA avait donné comme D.M.T. 0,025, mais il est certain qu'il n'avait pas en main un produit pur. Pour le cobaye, la dose est de 0,30 par kilogramme ; le lapin : 0,40 (injection sous-cutanée) et 0,25 (intramusculaire) ; la poule : 0,40.

L'action sur le nagana expérimental est très remarquable ; elle dépasse celle qu'on a observée avec tous les arsenicaux étudiés jusqu'à ce jour et n'est surpassée que par celle du 269 (voir plus loin). Déjà à la dose de 0,005 on a 50 % de guérisons (souris) ; avec 0,007 les souris sont guéries dans tous les cas. Dans le traitement du *T. Rhod.*, une seule dose de 0,007 amène également une stérilisation permanente. C/T = 1/5 au moins. Les résultats sont tout aussi remarquables chez le cobaye (*T. Brucei*) ; avec 0 gr. 05 par kilogramme d'animal on a noté déjà quelques guérisons, mais 0 gr. 10 est toujours une quantité efficace et les animaux sont guéris définitivement, ce qui est exceptionnel quand il s'agit des trypanosomes des cobayes traités par les arsenicaux connus. C/T = 1/3 (cas les moins favorables), C/T = 1/6 (cas les plus favorables).

Chez le cobaye infecté de *T. Gamb.* la dose de 0,06-7 par kilogramme stérilise presque à coup sûr ; les doses légèrement supérieures à 0,07 guérissent radicalement dans tous les cas. C/T = 1/4-1/5.

Le 189 *agit très bien par la voie buccale* dans les infections expérimentales des souris et des cobayes. Les expériences ont été faites en imbibant de petits morceaux de pain avec des solutions de titre connu de 189. Nous avons traité ainsi un grand nombre de souris. Les résultats sont les suivants :

10 souris ont reçu en une fois 0,020 (20 gr.) ; 8 ont été guéries définitivement, les autres ont rechuté 7-9 jours plus tard.
4 souris ont absorbé en une fois 0 gr. 010. 2 guéries, 2 rechutent le neuvième jour.
2 souris ont reçu 0,005. 1 guérie, l'autre rechute le septième jour.
4 souris ayant reçu 0,010 de 189 sont toutes les 4 guéries définitivement.
4 souris reçoivent 2 doses de 0,005 à vingt-quatre heures d'intervalle. Les 4 sont guéries.
4 souris reçoivent en une fois 0,005. Toutes ont une rechute le 7-17e jour.

Il faut tenir compte, naturellement, des difficultés d'administration par la voie buccale.

Dans le traitement du *T. Rhod.*, les résultats du traitement *per os* sont encore plus favorables :

Chez le cobaye, les résultats du traitement par la bouche ont été plus médiocres : un seul animal a été guéri sur huit traités. On voit donc, par conséquent, que déjà sur un animal un peu plus grand que la souris, l'action curative *per os* est beaucoup moins certaine (1).

Les espérances que pouvait faire naître une action si nette chez les petits animaux ne se sont malheureusement pas réalisées quand il s'est agi de l'homme. Les expériences de BLANCHARD et CLAPIER montrent, en effet, que, chez l'homme, le 189 n'a aucune action trypanocide par la voie buccale. Par contre, CLAPIER signale les bons effets du 189 administré par la bouche dans le traitement du pian ; il n'y a de différences sur les injections intramusculaires que dans le temps d'action.

Mais, même injecté sous la peau ou dans les veines, le 189 n'agit pas beaucoup mieux que l'atoxyl (2). Par contre, il a quelques inconvénients sur ce dernier, en particulier sa mauvaise conservation et son prix plus élevé.

Ces résultats confirment tout ce qu'on savait déjà sur la différence essentielle qui existe entre les essais sur les petits animaux et les essais sur l'homme (3) et cela rend très décevantes et bien difficiles les recherches de chimiothérapie.

---

(1) NAVARRO-MARTIN. Ces *Annales*, 36, 1922, p. 38. — LEVADITI et NAVARRO-MARTIN. *Ibid.*, 36, 1922, p. 46. — NAVARRO-MARTIN et STEPHANOPOULOS. *Ibid.*, 35, p. 702.

(2) BLANCHARD et LEFROU. *Bull. Soc. Patg. ex.*, Novembre 1922, p. 797. — BEURNIER et CLAPIER. *Ibid.*, 1922, p. 529 et 607.

(3) NIERENSTEIN, MESNIL, etc. *(loc. cit.)*.

ACIDE 2-AMINO-3-OXYPHÉNYLARSINIQUE (218) : $C^6H^3(OH)_3(NH^2)_2(AsO^3H^2)_1$.

Cet acide n'était pas connu, mais seulement son dérivé nitré (1).

Préparation. — Diazotation de la m-nitraniline et action de l'arsénite de soude (BARTH-SCHMIDT), réduction par SO^4Fe et NaOH. Nitration de l'uréthane de l'acide m-aminophénylarsinique. Saponification de l'uréthane nitrée par SO^4H^2 conc.; remplacement de NH^2 par OH (par NaOH), réduction par SO^4Fe et NaOH :

$$C^6H^4(NO^2)_3(NH^2)_4 — C^6H^4(NO^2)_3(AsO^3H^2)_1 — C^6H^4(NH^2)_3(AsO^3H^2)_1$$
$$C^6H^4(NHCO^2C^2H^5)_3(AsO^3H^2)_1 — C^6H^3(NH.CO^2C^2H^5)_3(NO^2)_2(AsO^3H^2)_1 —$$
$$C^6H^3(OH)_3(NO^2)_2(AsO^3H^2)_1 — C^6H^3(OH)_3(NH^2)_2(AsO^3H^2)_1$$

La toxicité de ce produit est environ six fois plus forte que celle de son isomère le 189. En effet, la D.M.T. est 0,006-7 et il est nécessaire d'injecter 0,003 pour guérir des souris naganées de 20 gr., les doses inférieures étant inefficaces. Le coeff. thér. C/T est plus défavorable que celui du 189 car il ne dépasse pas 1/2,2.

ACIDE 2-AMINO-4-OXYPHÉNYLARSINIQUE (258) : $C^6H^3(AsO^3H^2)_1(NH^2)_2(OH)_4$.

Cet acide n'avait pas encore été préparé.

Préparation. — Diacétylation du p-aminophénol (chlorhydrate) par l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude. Nitration par NO^3H fumant. Désacétylation par $SO^4H^2 5N$. Diazotation et traitement par l'arsénite de soude. Réduction par SO^4Fe et NaOH. :

$$C^6H^4(NH^2)_1(OH)_4 — C^6H^4(NH.COCH^3)_1(OCOCH^3)_4 —$$
$$C^6H^3(NH.COCH^3)_1(NO^2)_2(OCOCH^3)_4 — C^6H^3(NH^2)_1(NO^2)_2(OH)_4 —$$
$$C^6H^3(AsO^3H^2)_1(NO^2)_2(OH)_4 — C^6H^3(AsO^3H^2)_1(NH^2)_2(OH)_4$$

On remarquera que si, dans le produit 218, on fait passer l'OH de la position 3 à la position 4, ce glissement diminue la toxicité d'environ quatre fois, mais, en même temps, fait décroître l'action thérapeutique, car c'est à peine si des doses très voisines de la dose mortelle ont un pouvoir stérilisant persistant. D.M.T. = 0,028-30.

A partir de 0,006 on peut noter un léger retard de la mort de la souris par rapport aux animaux témoins : mais même aux doses de 0,028 on a des rechutes.

C/T = 1/1 approximativement. Ce qu'il y a de remarquable dans ce produit, c'est qu'il ne semble pas donner de souris choréiques.

ACIDE 2-AMINO-5-OXYPHÉNYLARSINIQUE (242) : $C^6H^3(OH)_5(NH^2)_2(As^3OH^2)_1$.

L'acide aminé n'avait pas encore été préparé, mais seulement son dérivé nitré (2).

Préparation. — Condensation de l'acide m-arsanilique (240) avec l'acide oxalique. Nitration. Saponification de l'oxalyl par HCl. Remplacement de NH^2 par OH (par la soude). Réduction par SO^4Fe et NaOH :

$$C^6H^4(AsO^3H^2)_1(NH.COCO^2H)_5 — C^6H^3(AsO^3H^2)_1(NH.COCO^2H)_5(NO^2)_2 —$$
$$C^6H^3(AsO^3H^2)_1(NH^2)_5(NO^2)_2 — C^6H^3(AsO^3H^2)_1(OH)_5(NO^2)_2 — C^6H^3(AsO^3H^2)_1(OH)_5(NH^2)_2$$

Si nous poursuivons le déplacement de la fonction phénolique et la transportons dans la position 5, quels résultats obtenons-nous ? La toxicité est diminuée légèrement, mais l'action sur les nerfs réapparaît.

Aux doses de 0,020 on observe des phénomènes choréiques chez les souris, quoique, en vérité, ces troubles ne soient que passagers. La dose maxima mortelle est de 0,035-40 : à 0,005

---

(1) M. L. et B. D. R. P. 256.343.
(2) M. L. et B.jD. R. P. 261.643.

on obtient une stérilisation de quatre jours (nagana) ; les doses de 0,010 guérissent définitivement les animaux traités. C/T = 1/2-1/2,5.

Acide 3-amino-6-oxyphénylarsinique (224) : $C^6H^3(NH^2)_3(OH)_6(AsO^3H^2)_1$.

Le dérivé nitré a été préparé par Benda (1). L'acide aminé n'était pas connu.

Préparation. — Condensation de la p-nitraniline avec l'acide arsinique. Remplacement de NH^2 par OH par la soude. Réduction de NO^2 par SO^4Fe et NaOH :

$$C^6H^4(NH^2)_1(NO^2)_4 — C^6H^3(NH^2)_6(NO^2)_3(AsO^3H^2)_1 —$$
$$C^6H^3(OH)_6(NO^2)_3(AsO^3H^2)_1 — C^6H^3(OH)_6(NH^2)_3(AsO^3H^2)_1$$

Dans le 244, les fonctions phénolique et aminée sont placées dans une situation inverse de la précédente. La toxicité est notablement augmentée. D.M.T. = 0,008 environ. A la dose de 0,002, on ne constate aucune action ; à 0,005, les souris sont débarrassées des trypanosomes, mais l'animal meurt trois jours après le traitement. Le coefficient C/T est donc à peine supérieur à 1/1.

Acide 4-amino-3-oxyphénylarsinique (2) (248) : $C^6H^4(NH^2)_4(OH)_3(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Condensation de l'acide arsanilique avec l'acide oxalique. Nitration. Coupure du groupe oxalyl par SO^4H^2 dilué. Diazotation. Copulation avec le β-naphtol et traitement à l'acétate de soude. Obtention de l'arséno par hydrosulfite. Oxydation par H^2O^2 :

$$C^6H^4(NH^2)_4(AsO^3H^2)_1 — C^6H^4(NHCOCO^2H)_4(AsO^3H^2)_1 —$$
$$— C^6H^3(NH^2)_4(NO^2)_3(AsO^3H^2)_1 — C^6H^3(AsO^3H^2)_1(OH)_3(N = NC^{10}H^8O)_4$$
$$— C^6H^3(AsO^3H^2)_1(OH)_3(NH^2)_4$$

Le 248 est particulièrement intéressant, car il possède les fonctions du 189 inversées, la fonction aminée étant en para ; c'est en somme de l'atoxyl avec une fonction phénolique en méta. Il n'est pas très toxique et, d'autre part, il est plus actif que l'atoxyl sur le nagana expérimental. La dose mortelle est supérieure à 0,035 mais déjà avec 0,030 on constate des troubles nerveux ; 0,015 stérilise d'une manière persistante des souris naganées. Aux doses de 0,05-10 on obtient des guérisons qui persistent de deux à sept jours. Le coefficient C-T est approximativement de 1/2. (Rappelons que l'isomère, le 189, a un coefficient de 1/5).

Acide 4-amino-2-oxyphénylarsinique (269) : $C^6H^3(OH)_2(NH^2)_4(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Action de l'arsénite de soude sur le diazo de l'aminonitrophénol (4-1-2) et réduction de l'acide nitré (3).

La dose de 0,014 est parfaitement tolérée ; à partir de 0,015 on observe quelques phénomènes toxiques d'ordre nerveux, mais ils sont très peu accentués. La dose active est 0,002. Si on injecte seulement 0,001, les trypanosomes disparaissent pendant six jours ; avec 0,0005 on note une disparition temporaire des parasites, mais les rechutes se produisent le troisième jour.

Le 269 est donc très efficace. Le rapport C/T est de 1/8 environ, c'est-à-dire encore plus élevé que pour le 189. Comme nous n'avons préparé cette substance que tout récemment, nous n'avons pu instituer avec elle des recherches aussi approfondies qu'avec le 189.

---

(1) Benda. *Ber.*, 44, 1911, p. 3294.
(2) D. R. P. 244.166. Benda. *Ber.*, 44, 1911, p. 3580.
(3) Bauer. *Ber.*, 48, 1915, p. 1579. — Barth. D. R. P. 280.264. — Barth. *Liebig's Ann.*

Les isomères étudiés peuvent être classés d'après leur toxicité, en ordre croissant, de la façon suivante :

Acide 3-amino-	4-	oxyphénylarsinique		(189)
—	4	—	3	— (248)
—	2	—	4	— (258)
—	2	—	5	— (242)
—	4	—	2	— (269)
—	3	—	6	— (224)
—	2	—	3	— (218)

Si on les place d'après leur coefficient thérapeutique, on obtient le classement suivant :

1°	Acide 2-amino-2-oxyphénylarsinique	(269)	C/T = 1/8
2°	— 3 — 4 —	(189)	C/T = 1/5
3°	— 2 — 5 —	(242)	C/T = 1/2,5
	— 2 — 3 —	(218)	
4°	— 4 — 3 —	(248)	
	— 3 — 6 —	(224)	C/T = 1/1
	— 2 — 4 —	(258)	

En résumé, parmi tous les acides amino-oxyphénylarsiniques que nous avons étudiés, le 269 apparaît comme le plus actif sur le nagana expérimental des souris (1).

Les faits observés ne permettent pas encore d'établir une règle précise relativement à la position des fonctions sur l'action thérapeutique, car il nous manque des données sur les trois acides restants et il est impossible de prévoir comment ils agiraient (2). Tant que nous ne les aurons pas étudiés, nous ne serons pas autorisés à édifier une théorie quelconque capable d'expliquer les différences de toxicité et le pouvoir trypanocide des isomères étudiés. Dans tous les cas, ce que nous avons constaté dément tout ce que la théorie pouvait faire prévoir.

Dérivés acidylés des acides amino-oxyphénylarsiniques

Nous avons vu que l'acide oxyphénylarsinique était plutôt plus actif que le dérivé aminé correspondant ou atoxyl et que, dans la plupart des cas, l'introduction de la fonction aminée dans les acides à fonction phénolique n'apportait pas une amélioration notable. En ce qui concerne l'action thérapeutique, on pouvait donc supposer que le blocage de la fonction aminée aurait pour résultat, soit de ne pas modifier profondément l'action thérapeutique, soit, au contraire, de l'augmenter en neutralisant la fonction aminée et en laissant, pour ainsi dire, toute sa valeur thérapeutique à la fonction phénolique. Nous avons dit, d'autre part, que l'acétylation de l'atoxyl augmentait le coefficient chimiothérapeutique.

Nous avons donc étudié les dérivés acétylés de cinq des isomères de l'acide oxyaminophénylarsinique, ainsi que les dérivés amino-benzoylé, formylé, chloracétylé et l'urée du 189. On verra combien sont différents les résultats observés suivant la nature des radicaux substituants et surtout suivant la place de la fonction aminée substituée.

Acide 3-acétylamino-4-oxyphénylarsinique (190) :
$C^6H^3(OH)_4(NHCOCH^3)_3(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Acétylation du chlorhydrate du 189 par l'anhydride acétique.

L'acétylation de la fonction aminée a pour effet une certaine diminution de la toxicité, mais, en même temps, le pouvoir trypanocide disparaît complètement. C'est un exemple tout

(1) Comme on le verra plus loin, quelques-uns de ces acides ont été essayés sur la syphilis expérimentale des lapins dans le laboratoire de M. Levaditi. Les résultats thérapeutiques ont été inférieurs également dans cette maladie à ceux qu'on a obtenus avec le 189. Du reste, les dérivés arsénoïques correspondant à la plupart de ces acides (sauf le 258), qui ont été étudiés par Ehrlich et ses collaborateurs, se comportent de la même manière et aucun d'eux n'est supérieur au 606 qui est l'arsénoïque du 189.

(2) Mais il en est un qui serait particulièrement intéressant, c'est celui où les fonctions sont placées symétriquement : 1, 3, 5, c'est-à-dire où la fonction phénolique et la fonction aminée sont toutes deux en méta.

à fait typique de l'influence que peut exercer l'acétylation d'une fonction aminée (1). Dans aucun cas il n'a été possible, avec le 190, de guérir des souris naganées, même en leur administrant des doses élevées. Quand les circonstances sont le plus favorables, on peut maintenir la circulation libre de parasites pendant quelques jours, mais les rechutes sont la règle ; même les injections répétées se montrent inefficaces. Par contre, administré par la bouche, le 190 a une action certaine (quoique médiocre) ainsi qu'on peut le voir d'après les expériences suivantes :

1° 3 souris naganées reçoivent, trois jours après l'infection, 2 doses de 0,03 de 190, séparées par un intervalle de vingt-quatre heures.

1 souris est débarrassée définitivement de parasites, mais devient choréique.

1 souris meurt huit jours après sans trypanosomes, mais présente des phénomènes nerveux.

2° 4 souris traitées avec dose unique de 0,020. Les 4 ont une rechute dans un intervalle de 2-8 jours.

3° 2 souris reçoivent une seule dose de 0,010. Les deux rechutent après cinq jours.

4° 9 souris naganées reçoivent 2 doses de 0,010 à vingt-quatre heures d'intervalle. 5 rechutent 5-10 jours après traitement. 4 sont guéries définitivement.

Chez le cobaye, on observe également une disparition temporaire des parasites, mais jamais une guérison persistante.

Acide 2-acétylamino-3-oxyphénylarsinique (219) : $C^6H^3(NHCOCH^3)_2(OH)_3(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Acétylation du chlorhydrate du 218 par l'anhydride acétique.

La toxicité du 218 est très diminuée par l'acétylation. C'est ainsi qu'une souris de 20 gr. supporte 0,020 de 219 (218 = 0,006 à 0,007), mais, même à cette dose, le produit se montre inefficace sur les infections produites par *T. Brucei*. Comme dans le cas antérieur, le blocage de la fonction aminée fait disparaître l'action thérapeutique sur les trypanosomes.

Acide 2-acétylamino-4-oxyphénylarsinique (260) : $C^6H^3(NHCOCH^3)_2(OH)_4(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Acétylation du 258 par l'anhydride acétique.

Nous avons vu que l'acide p-oxyphénylarsinique est très actif sur les trypanosomiases et nous avons montré que l'introduction d'une fonction aminée en ortho avait une action défaforable, à tel point que le dérivé obtenu ne peut guérir les trypanosomiases, même aux doses presque toxiques. Comme nous l'avons dit plus haut, nous pouvions supposer que l'acétylation de la fonction aminée, en neutralisant celle-ci au point de vue de son activité chimique, ferait apparaître de nouveau les propriétés thérapeutiques de la fonction phénolique en para : chose curieuse, il n'en est rien.

Le dérivé acétylé se montre tout aussi inefficace que le dérivé aminé. Il est vrai que la toxicité a diminué, car une souris de 20 gr. supporte une dose de 0,050 sans présenter aucun phénomène toxique et, en particulier, aucun trouble choréique (dose toxique n° 258 = 0,028-30).

Si les résultats ont été si médiocres sur les trypanosomiases, ils ont été, par contre, très remarquables sur la syphilis expérimentale, ainsi qu'on le verra dans la partie de ce mémoire consacrée aux spirilloses.

Acide 3-acétyl-amino-4-oxyphénylarsinique (246) : $C^3H^6(NHCOCH^3)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Acétylation du chlorhydrate du 224 par l'anhydride acétique. La toxicité est diminuée, mais ici le produit conserve une certaine action trypanocide. D.M.T. = 0,030 (souris de 20 gr.) (toxicité du 224 = 0,008). Guérison passagère = 0,015.

---

(1) Nous rappelons que l'acétylation de la fonction aminée de l'atoxyl a, au contraire, une influence favorable sur l'action thérapeutique.

Acide 4-acétylamino-3-oxyphénylarsinique (252) :
$C^6H^3(NHCOCH^3)_4(OH)_3(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Acétylation du chlorhydrate du 248 par l'anhydride acétique.

On sait que l'acétylation de la fonction aminée de l'atoxyl a pour effet une diminution très notable de la toxicité, sans que l'action thérapeutique disparaisse. Par conséquent, le coefficient thérapeutique C/T de l'arsacétine est supérieur à celui de l'atoxyl, du moins chez les petits animaux. On peut considérer le 252 comme un dérivé de l'arsacétine puisqu'il contient une fonction aminée en para. Il était à prévoir que, dans ce cas, l'acétylation de la fonction aminée ne ferait pas disparaître l'action thérapeutique. C'est, en effet, ce que l'on constate. La toxicité du 252 est, à proprement parler, la même que celle du 248 qui est l'acide aminé correspondant. La D.M.T. = 0,035 (souris de 20 gr.) (248 = 0,035). On observe des guérisons à la dose de 0,015-20. Le rapport C/T reste donc le même que pour l'acide aminé. Le produit *se comporte donc bien de façon différente* de ses isomères et ce qui a été constaté pour l'atoxyl se confirme : l'*acétylation du groupe aminé en para ne diminue pas le pouvoir trypanocide.*

Acide 4-acétylamino-2-oxyphénylarsinique (279) :
$C^6H^3(NHCOCH^3)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$.

Comme la position de la fonction aminée permettait de le prévoir, ce dérivé acétylé agit très bien sur les trypanosomiases.

$$\text{D.T.M.} = 0{,}025 \text{ ; D.C.} = 0{,}002 \text{ ; } \frac{C}{T} = \frac{1}{12{,}5}$$

Ce rapport est, comme on le voit, particulièrement élevé.

On a déjà vu que la *nature* du groupe acidylé qui vient neutraliser l'amine de l'acide aminophénylarsinique (atoxyl) avait une influence appréciable sur les propriétés thérapeutiques des corps obtenus. Nous avons fait quelques essais dans la série des acides phénoxyaminés et nous avons remplacé le noyau acétylé par le noyau aminobenzoïque, uréthane benzoïque. Nous avons préparé également l'urée de l'acide aminophénoxyarsinique.

Acide 4-4'-dioxy-3-3'-diphénylurée-I-1'-diarsinique (199).
$[(AsO^3H^2)_{1\text{-}1'}.C^6H^3(OH)_{4\text{-}4'}(NH)_{3\text{-}3'}]CO^2$.

Préparation. — Phosgène sur 189 (sel de soude) en présence d'acétate de soude.

Le 199 est notablement plus toxique que le 189 et on voit ici que le blocage de la fonction aminée a un résultat nettement défavorable. La D.M.T. = 0,010. L'action trypanocide a également diminué, un peu moins cependant que par l'acétylation, car le 189 possède une certaine activité, mais nous n'avons jamais observé une stérilisation permanente.

Acide 3-chloroacétylamino-4-oxyphénylarsinique (200) :
$C^6H^4(OH)_4(NHCOCH^2Cl)_3(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Action du chlorure de chloracétyl en solution éthérée sur le 189 :

Ce corps est un exemple typique de l'influence qu'exercent, sur le pouvoir trypanocide et sur la toxicité, des modifications qui peuvent apparaître comme peu importantes au point de vue chimique.

Le chloracétyl est à la fois plus toxique et plus trypanocide que le 190. C'est ainsi que deux souris naganées reçoivent 0,006-0,008 du n° 200 (pour 20 gr.) ; chez les deux, les trypanosomes disparaissent, mais les animaux meurent intoxiqués le troisième jour du traitement. Avec 0,004, la circulation périphérique est débarrassée de parasites pendant deux jours. La dose de 0,002 est inefficace.

Si, en général, les dérivés acidylés sont moins toxiques que les acides aminés, il n'en est pas de même quand on s'adresse aux dérivés aminobenzoïques. Quelques-uns de ces dérivés sont, en effet, jusqu'à dix fois plus toxiques que les corps primitifs. Il est certain que la distribution dans l'organisme est totalement modifiée.

ACIDE 3-M-AMINOBENZOYLAMINO-4-OXYPHÉNYLARSINIQUE (232) :
$C^6H^4(NH^2)_3(CO\ NH)_{1\text{-}3'}C^6H^3(OH)_{1'}(AsO^3H^2)_{1'}$.

Préparation. — Saponification du 231 (uréthane) par ébullition avec NaOH.

Pour le 232, la D.M.T. = 0,007-8 (souris 20 gr.). A la limite de la tolérance, on n'observe aucun effet appréciable sur les infections produites par les *T. Brucei* et *Rhod.* C'est seulement aux doses toxiques qu'on peut constater la disparition des trypanosomes de la circulation, mais aucun animal n'a survécu.

URÉTHANE M-AMINOBENZOÏQUE
DE L'ACIDE 3-AMINO-4-OXYPHÉNYLARSINIQUE (231) :
$(AsO^3H^2)_{1'}C^6H^3(OH)_{4'}(NH.CO)_{1\text{-}3'}.C^6H^4(NH.CO^2C^2H^5)_3$.

Préparation. — Chlorure de l'acide m-uréthane-aminobenzoïque en solution éthérée, sur le 189 en solution sodique et en présence d'acétate de soude.

Le blocage de la fonction aminée de 232 a pour résultat, ici, de diminuer la toxicité, mais l'action trypanocide disparaît complètement. Même aux doses toxiques, le produit n'a aucune influence sur les parasites. D.M.T. = 0,015 (souris de 20 gr.).

ACIDE 3-P-AMINOBENZOYLAMINO-4-OXYPHÉNYLARSINIQUE (229) :
$C^6H^4(NH^2)_4(CONH)_{1\text{-}3'}.C^6H^3(OH)_{4'}(AsO^3H^2)_{1'}$.

Préparation. — Saponification du 228 par éb. avec NaOH.

Ce produit est très toxique, 0 gr.003 tue une souris de 20 gr. en quarante-huit heures. A la dose de 0 gr. 002 on n'observe aucune action sur les parasites, ce n'est qu'aux doses mortelles qu'on réussit à débarrasser l'animal de ses trypanosomes.

URÉTHANE BENZOYLAMINOXYPHÉNYLARSINIQUE (228) :
$(AsO^3H^2)_{1'}C^6H^3(OH)_{4'}(NH.\ CO)_{1\text{-}3'}C^6H^4(NHCO^2C^2H^5)_4$.

Préparation. — Chlorure de l'acide p-uréthane-aminobenzoïque en solution éthérée sur le 189 en solution sodique et en présence d'acétate de soude.

Cette amide est l'isomère de la précédente (231).

Comme dans le cas du 231, le remplacement de la fonction aminée par la fonction uréthane diminue la toxicité. Par contre, non seulement les propriétés trypanocides ne sont pas diminuées, mais elles paraissent au contraire renforcées. Ainsi, dans nos essais sur les souris naganées, nous avons réussi à obtenir une stérilisation durant six à neuf jours, même en injectant 0 gr. 002-5 (D.M.T. = 0,006-7).

*
* *

Nous devons faire remarquer qu'aucun des quatre derniers produits étudiés n'a provoqué chez les souris traitées des troubles du système nerveux, pas même aux doses mortelles. Cette observation, jointe à celles que nous avons faites sur les produits 243, 249, 251, 255, montre que l'action toxique sur le système nerveux n'est pas due exclusivement à la présence de As

pentavalent, mais à d'autres circonstances parmi lesquelles, vraisemblablement, une plus ou moins grande diffusibilité du produit, due au poids moléculaire ou à la présence d'un reste acide dans la molécule.

L'ensemble de nos nombreuses expériences nous permet d'affirmer que l'on obtient des souris danseuses, avec la plus grande facilité, chaque fois que la fonction aminée en para ou méta se trouve bloquée par un groupe acétylé ou, mieux, formylé. Les exemples en sont nombreux : tels sont les cas de l'arsacétine par rapport à l'atoxyl, du m-acétyl anilarsinique (241) par rapport au m-amino (240) ; du 3-acétylamino oxyphénylarsinique (190) par rapport au 189, mais surtout celui du dérivé formique du 189 (257), ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'exemple suivant :

Acide 3-formylamino-4-oxyphénylarsinique (257) : $C^6H^3(NHCOH)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Chauffage de l'acide du 189 avec HCOOH.

La dose mortelle pour ce produit est relativement élevée : supérieure à 0,030 pour une souris de 20 gr. Elle se rapproche par conséquent de celle du 189, mais déjà avec 0,010 on observe des troubles nerveux (souris danseuses) d'une intensité particulière. Nous devons donc considérer que la D.M.T. = 0,010 ; mais, même en injectant cette quantité, nous n'avons observé aucune stérilisation permanente. Dans les cas les plus favorables les souris ont une rechute sept jours après le traitement. Avec 0 gr. 005 on n'arrive à libérer de ses parasites la circulation périphérique à aucun moment du traitement.

*
* *

En résumé, le blocage de la fonction aminée, quand on s'adresse à l'acide 3-amino-4-oxyphénylarsinique, nous a toujours donné un résultat défavorable dans tous les cas que nous avons examinés. Cette diminution varie suivant le groupe qui est incorporé à la molécule.

Nous avons vu, d'autre part, qu'il n'en est pas ainsi quand on s'adresse à l'atoxyl et, qu'au contraire, dans ce cas, la neutralisation de la fonction aminée par un reste acide a une influence favorable. Il en est de même dans le cas de l'acide p-amino-m-oxyphénylarsinique et de l'acide p-amino-o-oxyphénylarsinique.

Nous avons voulu tenter un essai en remplaçant dans un acide amino-oxyphénylarsinique, non plus l'H de la fonction aminée, mais l'H de OH phénolique. Nous avons étudié :

Acide 2-amino-4-oxyacétique phénylarsinique (250) : $C^6H^3(NH^2)_2(OCH^2CO^2H)_4(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — 1° Condensation de l'acétylaminophénol avec le chloracétate de soude : 2° nitration en sol. acétique par un mélange sulfonitrique faible ; 3° désacétylation par SO^4H^2 étendu ; 4° diazotation suivie d'un traitement à l'arsénite de soude (sans cuivre) ; 5° isolement de l'acide arsinique nitré en sol. dans eau et alcool (sel ammoniacal cristallisant dans l'alcool à 75°) ; 6° réduction par l'oxyde ferreux (Girard.)

Comme on le voit, cette substance provient du remplacement dans le 258 de l'H phénolique par le reste CH^2CO^2H. Cette substitution a pour effet *une diminution notable de la toxicité.* Une souris de 20 gr. supporte plus de 0,040 ; malheureusement, il faut arriver à cette limite pour observer une stérilisation *passagère* des souris naganées (deux jours) ; aucune n'a été guérie définitivement.

Chez aucune des souris traitées nous n'avons observé de phénomènes choréiques. Nous rappelons que de tous les acides oxyaminés étudiés, c'est justement celui qui a servi de matière première au 250 qui n'a pas non plus d'action sur les nerfs.

Acide 2-4-dioxyphénylarsinique (259) : $C^6H^3(OH^2)_{2-4}(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Condensation de l'acide arsénique avec la résorcine (1).

Nous avons vu antérieurement que, d'après nos expériences, l'acide p-oxyphénylarsinique possédait un pouvoir trypanocide élevé. Il était intéressant d'étudier la présence d'une deuxième fonction phénolique, d'autant plus que le corps dont il s'agit ici est très facile à préparer et constitue, par conséquent, une matière première remarquable, pour des travaux de chimiothérapie. Malheureusement, l'introduction d'une deuxième fonction phénolique en ortho a une influence très défavorable (D.M.T. = 0,008).

Sur l'infection produite par le *T. Brucei*, ce médicament ne nous a fourni que des résultats médiocres. Aucune des souris traitées n'a pu être guérie ; ce n'est qu'à la dose de 0,003 qu'on a observé une disparition des parasites pendant six jours. Des souris ayant reçu 0,006-8 sont mortes intoxiquées, sans trypanosomes il est vrai, vingt-quatre à quarante-huit heures après le traitement. Ces résultats confirment ceux de Bauer.

Acides diaminophénylarsiniques.

Nous avons eu à notre disposition trois acides de ce groupe : les 3-4 diamino (209), 3-6 diamino (244), 2-4 diamino (273) et son dérivé acétylé (272). L'étude de ces corps a été particulièrement intéressante. Nicolle et Mesnil (2), dans leurs recherches classiques dans la série des couleurs de la benzidine, sont arrivés à la conclusion que ces substances ne sont actives que quand elles contiennent des fonctions aminées libres. Nierenstein, d'autre part, a fait remarquer l'importance du groupe aminé, par une série d'expériences qui montreraient que les arsenicaux actifs *in vivo* sont ceux qui se combinent avec les albuminoïdes du sang, cette combinaison ne pouvant se faire que grâce aux groupes aminés. Seuls sont actifs, en effet, l'atoxyl et ses dérivés. dans lesquels au moins un H de NH^2 n'est pas substitué.

Acide 3-4 diaminophénylarsinique (1) (209) : $C^6H^3(NH^2)^2_{3-4}(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Condensation de l'acide arsanilique avec l'acide oxalique. Nitration de l'oxalylatoxyl. Coupure du groupe oxalyl par SO^4H^2 dilué. Réduction par SO^4Fe et NaOH :

$$C^6H^4(AsO^3H^2)_1(NHCOCOOH)_4 \rightarrow C^6H^3(AsO^3H^2)_1(NO^2)_3(NHCOCO^2H)_4 \rightarrow$$
$$C^6H^3(AsO^3H^2)_1(NO^2)_3(NH^2)_4 \rightarrow C^6H^3(NH^2)^6_{3-4}(AsO^3H^2)_1$$

Ce produit a déjà été étudié dans le laboratoire d'Ehrlich par Mlle Leupold (2) qui a montré qu'il est vingt-cinq fois moins toxique que l'atoxyl et qu'il possède des propriétés curatives sur les trypanosomes, mais, à doses thérapeutiques, il détermine des phénomènes nerveux qui s'opposent à son emploi.

Les essais que nous avons faits confirment le peu de toxicité de l'acide diaminé. La dose mortelle est supérieure à 0,100 (5 gr. par kg.) (souris de 20 gr.). C'est à partir de 0 gr. 060 que commencent les accidents nerveux. Au-dessus de 0 gr. 070 les souris deviennent danseuses. Il faut observer toutefois que toutes sont redevenues normales peu à peu. Une souris ayant reçu une dose forte, insuffisante toutefois pour déterminer chez elle des phénomènes choréiques, a mis bas plusieurs petits dont deux dansent de naissance.

Action sur les trypanosomiases (nagana). — Sur vingt-deux souris traitées, neuf ont été guéries avec des doses de 0,004-0,015. L'action de ce produit est, comme on le voit, très irrégulière. D'autres fois, on a des rechutes en injectant plus de 0,015. Cette diversité dans l'action

---

(1) Bauer. *Ber.*, 48, 1915, p. 509.
(2) Nicolle et Mesnil. Ces *Annales*, 22, Juin-Juillet 1906.
(3) Bertheim. *Ber.*, 44, 1911, p. 3092.

est en rapport avec une très grande facilité d'élimination du produit, ainsi qu'on le verra plus loin dans l'étude que nous avons faite sur la syphilis expérimentale.

Chez le cobaye, l'action du 209 est encore plus incertaine que chez la souris. La D.M.T. étant de 0,60 on a des rechutes avec 0,10-20-30-50. Sur 5 cobayes traités, un seul a été guéri et il avait reçu 0,40 (1).

Acide 3-6-diaminophénylarsinique (2) (244) :
$C^6H^3(NH^2)^2{}_{3-6}(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Condensation de la p-nitraniline avec l'acide arsinique. Réduction par SO^4Fe et NaOH.

Il est plus toxique que le précédent. Déjà au voisinage de 0 gr. 020 (souris de 20 gr.) on observe des troubles choréiques ; la souris reste normale si elle ne reçoit que 0 gr. 010 ; ayant reçu 0 gr. 020 elle meurt après cinq jours sans trypanosomes ; dès le lendemain de l'injection elle devient choréique. Une autre souris traitée par 0,005 a été guérie pendant cinq jours ; elle est restée un jour choréique. L'action est donc très fugace.

Acide 2-4 diaminophénylarsinique (3) (273) :
$C^6H^3(NH^2)^2{}_{2-4}(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Nitration de la diacétyl p-phénylènediamine. Monodésacétylation par la baryte. Diazotation et action de l'arsénite de soude. Désacétylation par SO^4H^2. Réduction par SO^4Fe et NaOH :

$$(NHCOCH^3)^2{}_{1-4}(NO^2)_2C^6H^3 — (NH^2)_1NO^2)_2C^6H^3(NHCOCH^3)_4 —$$
$$(AsO^3H^2)_1(NO^2)_2C^6H^3(NHCOCH^3)_4 — (AsO^3H^2)_1(NO^2)_2C^6H^3(NH^3)_4 —$$
$$(AsO^3H^2)_1(NH^2)^2{}_{2-4}C^6H^3$$

$$D.M.T. = 0{,}022 ; D.C. = 0{,}009 ; \frac{C}{T} = \frac{1}{2{,}5}$$

Acide 4-acétylamino 2-aminophénylarsinique (272) :
$C^6H^3(NHCOCH^3)_4(NH^2)_2(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Même préparation que le précédent, exception faite de la désacétylation par SO^4H^2.

$$D.M.T. = 0{,}040 ; D.C. = 0{,}009 ; \frac{C}{T} = \frac{1}{4}$$

L'acétylation du 273 a eu une influence favorable, comme dans tous les cas d'acétylation en para.

Acide triaminophénylarsinique.

Acide 3-4-5-triaminophénylarsinique (4) (210) :
$C^6H^2(NH^3)^2{}_{3-4-5}(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Nitration de l'acide anilarsinique. Réduction par l'aluminium activé :

$$C^6H^4(NH^2)_4(AsO^3H^2)_1 — C^6H^3(NO^2)^2{}_{3-5}(NH^2)^4(AsO^3H^2)_1 —$$
$$— C^6H^3(NH^2)^3{}_{3\cdot4\cdot5}(AsO^3H^2)_1$$

(1) Une substance qui a beaucoup de rapports avec le 209 et qui a été étudiée par Breinl et Nierenstein, est l'acide phénazine-diarsinique à l'état de sel de Na ; elle s'est montrée sans action sur les trypanosomes.
(2) Benda. *Ber.*, 44, 1911, p. 3095. D. R. P., 248.047.
(3) M. L. et B. D. R. P. 267.307.
(4) Benda. *Ber.*, 47, 1914, p. 1316. Benda. *Ber.*, 1912, p. 53. Eng. P., 7488 et 8041 et 8137, 1913. *Liebig's Ann.* 320, 1902, p. 30. B. 27, 1894, p. 268. — D. R. P. 286.864. Friedlender. 1914-1915, p. 831.

L'introduction d'une troisième fonction aminée ne diminue pas la toxicité, au contraire. Une souris ayant reçu une dose de 0,030 meurt trois jours après l'injection ; avec 0,050 elle meurt douze heures après ; avec 0,020 elle reste normale. On n'a jamais observé de phénomènes d'ordre nerveux.

Ce produit a une certaine action sur les trypanosomiases des souris naganées qui, traitées par des doses inférieures à celle qui est tolérée, peuvent rester plusieurs jours sans trypanosomes. Même à la limite de la tolérance elles ne sont jamais guéries :

0,010	Action nulle.
0,015	+ retard de 2 jours sur témoin.
0,020	+ retard de 4-6 jours.

Acides diamino-oxyphénylarsiniques.

ACIDE 3-5-DIAMINO-4-OXYPHÉNYLARSINIQUE (1) (227) :
$C^6H^2(OH)_4(NH^2)^2{}_{3-5}(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Nitration du 190. Désacétylation par ébullition avec SO^4H^2 dilué. Réduction par hydrosulfite :

$$C^6H^3(OH)_4(AsO^3H^2)_1(NHCOCH^3)_3 — C^6H^2(OH)_4(AsO^3H^2)_1(NHCOCH^3)_3(NO^2)_5 —$$
$$C^6H^2(OH)_4(NH^2)_3(NO^2)_5(AsO^3H^2)_1 — C^6H^2(OH)_4(NH^2)^2{}_{3-5}(AsO^3H^2)_1$$

Le 227 est particulièrement intéressant. Il dérive, en effet, du 189 qui est peu toxique et très actif et, selon toutes les prévisions, l'introduction d'une deuxième fonction aminée aurait dû non seulement diminuer la toxicité, mais encore augmenter l'action trypanocide : c'est tout le contraire qu'on observe. Déjà à la dose de 0,005 une souris de 20 gr. meurt après quarante-huit heures (dans d'autres cas cependant on observe une survie) ; avec 0,010 la mort survient après trois heures ; avec 0,030 en deux heures.

L'action sur les trypanosomes est très faible. A la dose de 0,005 une souris paraît guérie pendant neuf jours, mais elle meurt avec une rechute. Une souris ayant reçu 0,002 meurt trois jours après le témoin. Il est donc impossible, avec ce produit, de guérir une souris infectée.

Dérivés des acides diamino-oxyphénylarsiniques.

ACIDE 3-5-MONOACÉTYLDIAMINO-4-OXYPHÉNYLARSINIQUE (225) :
$C^6H^2(NH^2)_3(NHCOCH^3)_5(OH)_4(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Nitration du 190. Réduction par SO^4Fe et NaOH. C'est, en somme, la même préparation que la précédente, sauf qu'on ne procède pas à la désacétylation.

On pouvait espérer qu'en bloquant une des fonctions aminées du 227 par un reste acide, on redonnerait toute son activité à l'acide oxydiaminé, mais, ici encore, les résultats qu'on obtient sont tout à fait contraires à ce qu'on pouvait attendre : la toxicité est diminuée, mais l'action trypanocide est nulle. La D.M.T. = 0,020, mais à cette dose une partie des animaux meurent intoxiqués ; par contre, si on injecte moins de 0,018, on ne guérit jamais la souris.

ACIDE 3-5-DIACÉTYLDIAMINO-4-OXYPHÉNYLARSINIQUE(226) :
$C^6H^2(OH)_4(NHCOCH^3)^2{}_{3-5}(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Nitration du 190. Réduction par SO^4Fe et NaOH. Acétylation du chlorhydrate par l'anhydride acétique. L'acétylation des deux fonctions aminées n'a aucune action. D.M.T. = 0,015 ; même à cette dose, l'action sur le nagana est nulle.

Voici quelques acides n'entrant pas dans la classification précédente :

(1) D. R. P. 224.953.

Acide benzarsinique (1) : $C^6H^4(AsO^3H^2)(CO^2H)$.

Préparation. — Oxydation de l'acide toluène arsénique. Remplacement de NH^2 par CO^2H dans l'atoxyl.

D'après Sieburg (2), cet acide est plus toxique quand il est préparé depuis longtemps; fraîchement recristallisé, il est beaucoup moins toxique que ne le dit Schrœter (3).

Un lapin (1.650 gr.) reçoit 0,25 (injection sous-cutanée) ; pas de phénomènes toxiques.
Un lapin (1.200 gr.) reçoit 0,30 ; il se rétablit après avoir présenté des phénomènes d'oligurie et d'albuminurie.
Un lapin (1.100 gr.) reçoit 0,50. Il meurt en sept jours.

(La dose mortelle donnée par Schrœter est de 0,20).
Chez la souris la dose tolérée = 0,013.

Acide 3-aminobenzarsinique (4) : $C^6H^3(NH^2)_3(CO^2H)_4(AsO^3H^2)_1$.

Préparation. — Réduction de l'acide nitrobenzarsinique.
Ce produit est toxique à la dose de 1 gr. 666 par kilo d'animal, par conséquent la toxicité a été fortement diminuée par l'introduction de la fonction aminée.

Acide phénylacétique arsinique (187) :
$C^6H^4(AsO^3H^2)_1(CH^2CO^2H)_4$.

Préparation. — Diazotation de l'acide aminophénylacétique et action ultérieure de AsO^3NaH^2.

Un de nous (5) a publié les résultats obtenus avec ce composé. Le 187 est très toxique. La D.M.T. pour une souris de 20 gr. est de 0,0015. Il agit sur le nagana, mais à des doses très voisines de la dose mortelle.

Acide benzarsinique de l'acide aminophénylacétique (201) :
$(AsO^3H^2)_{1'}C^6H^4(CO.NH)_{4'-1}.C^6H^4(CH^2CO^2H)_4$.

Préparation. — Action du chlorure de l'acide benzarsénieux sur l'acide aminophénylacétique. Traitement par H^2O^2 et NaOH.

Cet acide, qui n'était pas encore connu, a été préparé par M. Madinaveitia dans notre laboratoire. Il est très peu toxique. Une souris de 20 gr. en supporte 0 gr. 05, mais il est nécessaire d'injecter des doses de 0,035-40 pour obtenir une stérilisation permanente. Par conséquent, malgré le peu de toxicité du produit, le coefficient thérapeutique est défavorable.

Chlorhydrate de l'acide arsinique benzyldiméthylamine (188) :

$$(AsO^3H^2)_1C^6H^4.\left(CH^2N\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)_4.$$

Préparation. — Action de la diméthylamine sur le p-nitrochlorure de benzyle. Réduction par Sn et HCl. Diazotation, etc.

C'est le seul acide arsinique connu possédant une fonction basique très forte. On pouvait penser que ce caractère aurait pour conséquence une orientation différente dans l'organisme. Il serait intéressant d'essayer son arsénoïque dont le chlorhydrate doit être soluble dans les acides en donnant un sel neutre.

(1) Michaelis. *Ber.*, 1915, p. 870.
(2) Sieburg. *Z. phys. Chem.*, 1916, p. 53.
(3) *Giftwirkung der Benzarsinsäure.* Diss., Erlangen, 1881.
(4) Sieburg. *Loc cit.*
(5) Navarro-Martin. *C. R. Soc. Biol.*, 85, 1921, p. 976.

Les résultats obtenus avec cet acide ont déjà été publiés. Rappelons que la D.M.T. = 0,0045 pour une souris de 20 gr. et que l'action thérapeutique est nulle.

Conclusions relatives aux trypanosomiases.

Après avoir exposé l'ensemble de nos connaissances sur les acides arsiniques, aussi bien d'après nos propres expériences que d'après celles qui ont été publiées jusqu'ici, il nous semble justifié de résumer les faits observés et d'essayer de déterminer la part qui revient à chaque fonction et à sa position dans le noyau, sur l'action thérapeutique des médicaments arsenicaux.

Nous devons avouer tout de suite que les résultats ne sont pas conformes aux prévisions et, sauf dans très peu de cas, ils sont assez déconcertants. Il semble impossible, à l'heure actuelle, d'établir des lois, de donner des directives qui permettent de préjuger l'action thérapeutique des arsenicaux. Il est vrai qu'un certain nombre de faits ne se contredisent pas, qu'ils paraissent se répéter d'une manière constante et qu'ils méritent par conséquent d'être considérés comme dignes de venir en compte pour de futures investigations. Nous devons reconnaître, en outre, que quelques substances particulièrement difficiles à préparer manquent à notre collection et ainsi un certain nombre d'éléments d'appréciation nous font défaut : il est très possible que si nous les possédions, la lumière serait projetée brusquement sur l'ensemble de nos recherches.

Si, dans l'acide phénylarsinique, nous introduisons une fonction aminée en position para, la toxicité diminue légèrement, l'action thérapeutique est également renforcée (toutefois pas dans la même mesure). On pourrait conclure à une action désintoxicante et parasiticide de NH^2. Cependant ces deux influences apparaissent surtout si la fonction aminée est en position *para* ; en effet, l'acide ortho-aminophénylarsinique est très toxique et tout à fait inactif et l'acide méta-aminé n'a qu'une action fugace.

Si, maintenant, nous introduisons une seconde fonction aminée dans l'acide para, nous constatons que si la substitution est faite en ortho par rapport à la première fonction, et en méta par rapport à As, nous obtenons l'acide 3-4-diaminophénylarsinique (209) qui est extraordinairement peu toxique, car une souris de 20 gr. supporte 0 gr. 10. Malheureusement, l'action trypanocide est très irrégulière : tantôt le 209 agit très bien à de très faibles doses, tantôt il n'agit pas aux doses les plus fortes ; cela s'explique, comme nous l'avons dit, quand on contrôle l'élimination de ce médicament par l'urine.

Le 209 passe, en effet, avec une grande rapidité dans l'urine et, au bout de quelques heures, on retrouve la presque totalité du médicament injecté ; il n'a donc pas le temps d'agir, et il suffit que, dans quelques cas, l'élimination soit moins rapide pour qu'on observe une action.

Nous voyons ici apparaître l'importance considérable de la rapidité de l'élimination.

Dans le cas des dérivés diaminés, la position des fonctions joue aussi un rôle prépondérant. Nous n'avons pu, malheureusement, préparer tous les isomères diaminés, mais deux cas nous suffisent pour montrer l'influence de la position. C'est ainsi que l'acide diaminé-2-5 (244) et l'acide diaminé 2-4 (273) sont environ cinq fois plus toxiques que l'acide 3-4 et que, seul, le 244 est dépourvu de toute action parasiticide. Il ne faudrait pas croire, du reste, que l'accumulation des fonctions aminées diminue la toxicité des molécules en proportion du nombre de ces fonctions : c'est ainsi que l'acide triaminophénylarsinique-3-4-5 (210) n'est pas moins toxique que l'acide diaminé-3-4 et qu'il est incapable, en outre, de débarrasser de leurs trypanosomes les souris infectées, même aux plus fortes doses.

En somme, l'introduction d'une seconde fonction aminée, qui semble favoriser l'élimination très rapide du médicament, aurait une influence nettement désintoxicante.

Toutefois, ce n'est pas le cas lorsqu'on introduit cette deuxième fonction aminée dans l'acide oxyaminophénylarsinique. En effet, l'acide 3-5-diamino-4-oxyphénylarsinique (227)

est plus toxique que le 189 et son action parasiticide est très faible. Nous reviendrons sur ce corps un peu plus loin.

L'influence de la fonction aminée s'observe également dans le cas du diaminobenzoylatoxyl (251). Ce produit est quatre fois moins toxique que le monoaminobenzoylatoxyl-p- (249). L'action thérapeutique est malheureusement diminuée et le coeff. C/T reste approximativement le même. Chose singulière, ainsi que dans le cas du 209 (diaminophénylarsinique), l'effet thérapeutique est très irrégulier.

Mais c'est la position du groupe aminé qui influe surtout sur la toxicité et les propriétés parasiticides des produits. Nous avons pu confirmer les conclusions de Breinl et Nierenstein, relatives aux trois acides o-,m-, et p-aminophénylarsiniques. La position para (atoxyl) est la plus favorable ; puis viennent, par ordre d'efficacité, le dérivé méta qui est très légèrement inférieur à l'atoxyl, et enfin le dérivé ortho qui est le plus toxique des trois et le moins efficace.

En résumé, les acides phénylarsiniques monoaminés sont toxiques, mais moins cependant que l'acide non aminé (D.M.T. = 0,003-5 pour une souris de 20 gr.). L'introduction d'une deuxième fonction aminée, du moins dans les trois cas que nous connaissons, diminue la toxicité d'une façon considérable. D.M.T. = 0,060 dans le cas du 3-4-diaminé, 0,020 dans le cas du 3-6-diaminé, 0,022 dans le cas du 2-4-diaminé. L'introduction d'une troisième fonction aminée ne semble pas avoir beaucoup d'action.

Ces conclusions peuvent être résumées par le tableau suivant :

Acide phénylarsinique	0,003
Acide aminophénylarsinique	0,0035
Acides diaminés.	0,020 à 0,10
Acide triaminé	0,020

Quant à l'action thérapeutique sur les trypanosomiases des petits animaux de laboratoire, celle du triaminé est presque nulle ; celle du diaminé est grande, mais très irrégulière ; celle du monoaminé est très faible ; elle n'apparaît réellement que chez le para.

Examinons maintenant l'influence de la fonction phénolique sur l'action thérapeutique des acides arsiniques. Si, au lieu d'une fonction aminée, nous introduisons une fonction phénolique en position para dans la mol. de l'acide phénylarsinique, nous obtenons un résultat très favorable. L'acide oxyphénylarsinique est un produit peu toxique (D.M.T. = 0,012 pour une souris de 20 gr.) mais beaucoup plus actif que l'atoxyl sur le nagana des souris. Les résultats obtenus par nous contrastent, comme nous l'avons dit, avec ceux qui ont été publiés par Breinl et Nierenstein. Pour Nierenstein, la présence du groupe aminé ou iminé est nécessaire pour l'action parasiticide des arsenicaux ; ces fonctions jouent un même rôle que le groupe chromogène de la matière colorante. Cet auteur est arrivé à ces conclusions après une série d'expériences faites sous la forme suivante : on mélange du sérum normal avec des sol. de différents arsenicaux, on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, on précipite par l'acide tannique, on dialyse, et on constate que, dans les mélanges où As est présent dans les précipités et absent dans les dialysats, se trouve un produit actif contre les trypanosomes. Il est évident qu'il se fait une combinaison entre les protéines du sérum et les arsenicaux, et, d'après Nierenstein, cette combinaison a lieu par l'intermédiaire de la fonction aminée.

Nous avons répété les expériences de Levaditi et Iamanouchi sur l'action *in vitro* du mélange d'atoxyl-foie sur les trypanosomes. Nous avons étendu ces expériences aux mélanges de 189 + foie et d'acide oxyphénylarsinique + foie. Dans la majorité des cas, ces trois produits mêlés avec de l'extrait de foie, suivant la technique des auteurs cités, fournissent un mélange trypanocide *in vitro* à des dilutions relativement grandes, et nous avons observé que le mélange oxyphénylarsinique-foie agit bien plus rapidement que le mélange atoxyl-foie, ainsi qu'on peut s'en convaincre en examinant les tableaux suivants qui donnent le protocole d'une de nos expériences.

TEMPS en minutes	MÉLANGE 1 200	ATOXYL-FOIE		ATOXYL 2 p. 100	TÉMOINS
		1 800	1 1600		
5.	M	M	M	M	M
10.	I	M	M	M	M
20.	I	A I	A I	M	M
30.	I	C T I	C T I	M	M
30.	I	C T I	C T I	M	M
40.	I	I	C T I	M	M
50.	I	I	I	M	M
60.	I	I	I	M	M

TEMPS en minutes	MÉLANGE 1 200	OXYPHÉNYLARSINIQUE-FOIE		ACIDE OXYPHÉNYL-ARSINIQUE 2 p. 100	TÉMOINS
		1 800	1 600		
5.	M	M	M	M	M
10.	I	C T I	C T I	M	M
20.	I	I	I	M	M
30.	I	I	I	M	M
40.	I	I	I	M	M
50.	I	I	I	M	M
60.	I	I	I	M	M

M : mobiles.
I : immobiles.
A I : quelques-uns immobiles.
C T I : presque tous immobiles.
Témoin : sang avec trypanosomes dilué par solution physiologique citratée.

Il paraît bien démontré par ces essais que la présence d'une fonction aminée n'est pas nécessaire pour que la mol. arsenicale soit active, puisque l'acide oxyphénylarsinique, qui ne contient pas de fonction aminée, agit énergiquement sur le nagana expérimental des souris et que, mélangé avec de l'extrait de foie, il donne naissance à une substance trypanocide du groupe du trypanotoxyl de Levaditi, détruisant les parasites *in vitro*.

Nous avons un autre exemple très typique qui montre que la fonction phénolique a sa part dans l'effet thérapeutique. Prenons, en effet, le cas de l'acide m-aminophénylarsinique (240) ; nous avons vu que son action était très fugace ; si nous introduisons un OH phénolique en position para, nous obtenons l'acide amino-oxyphénylarsinique (189) qui est au moins dix fois moins toxique que le 240 et cinq fois plus actif. Par contre, si nous prenons l'acide p-oxyphénylarsinique et que nous introduisions une fonction aminée en position méta, nous constatons que l'augmentation du coefficient chimiothérapeutique, si elle est appréciable, est beaucoup moins notable que dans le cas précédent. Par conséquent, l'introduction d'une fonction phénolique dans un noyau aminé a une action bien plus favorable que l'introduction d'une fonction aminée dans un noyau phénolique.

Il est intéressant de signaler qu'en étudiant le mode d'élimination de l'atoxyl par l'urine, Nierenstein (1) a pu montrer que ce médicament s'élimine en partie sous la forme d'acide p-oxyphénylarsinique.

D'autre part, Neven (2), en étudiant l'action *in vitro* des arsenicaux, observa que l'oxyde de p-oxyphénylarsine tue les trypanosomes en cinq minutes à la dilution de 1/1.000.000 et en cinquante-cinq minutes à la dilution de 1/10.000.000. L'oxyde de p-aminophénylarsine, au contraire, produit de réduction de l'atoxyl, tue, d'après Ehrlich, les trypanosomes *in vitro* mais seulement à la dose de 1/100.000. Il est donc dix fois moins actif que le précédent.

(1) Nierenstein, *Z. Immunitätsf.*, 2, 1909, p. 453.
(2) Neven, Ueber die Wirkungsweise der Arzneimittel bei Trypanosomiasis. *Thèse de Berne*, 1909.

En définitive, aussi bien les expériences in vitro *que les expériences* in vivo *démontrent que la fonction phénolique joue un rôle au moins aussi grand que la fonction aminée dans l'action trypanocide des arsenicaux, et c'est là, à défaut d'autres, une notion importante qui découle de nos recherches.*

Pour l'OH, comme pour la fonction aminée, la position a une influence certaine. La position *ortho* est défavorable; c'est ainsi que l'acide o-oxyphénylarsinique est beaucoup plus toxique que l'isomère para, et beaucoup moins efficace.

L'acide m-oxy est peut-être plus actif que l'acide p-oxy.

Ce qui est donc bien établi, c'est l'influence vraiment défavorable de la position *ortho,* aussi bien quand il s'agit de fonction aminée que de fonction phénolique. Entre les positions méta et para, pas de différence notable.

Nous avons examiné un grand nombre d'acides aminoarsiniques dans lesquels un reste acidylé substitue un des atomes d'H de la fonction aminée. Les résultats thérapeutiques varient suivant le radical acide et suivant la position que la fonction aminée occupe dans la molécule.

Le radical formyl (COH) *a une action nettement défavorable,* ainsi qu'on peut le voir dans la partie de ce travail qui se réfère au formylamino oxyphénylarsinique. Par contre, l'introduction de la fonction acétylée diminue la toxicité dans tous les cas étudiés, mais le pouvoir trypanocide n'apparaît renforcé que dans le cas de l'arsacétine ; dans la majorité des autres cas il est diminué.

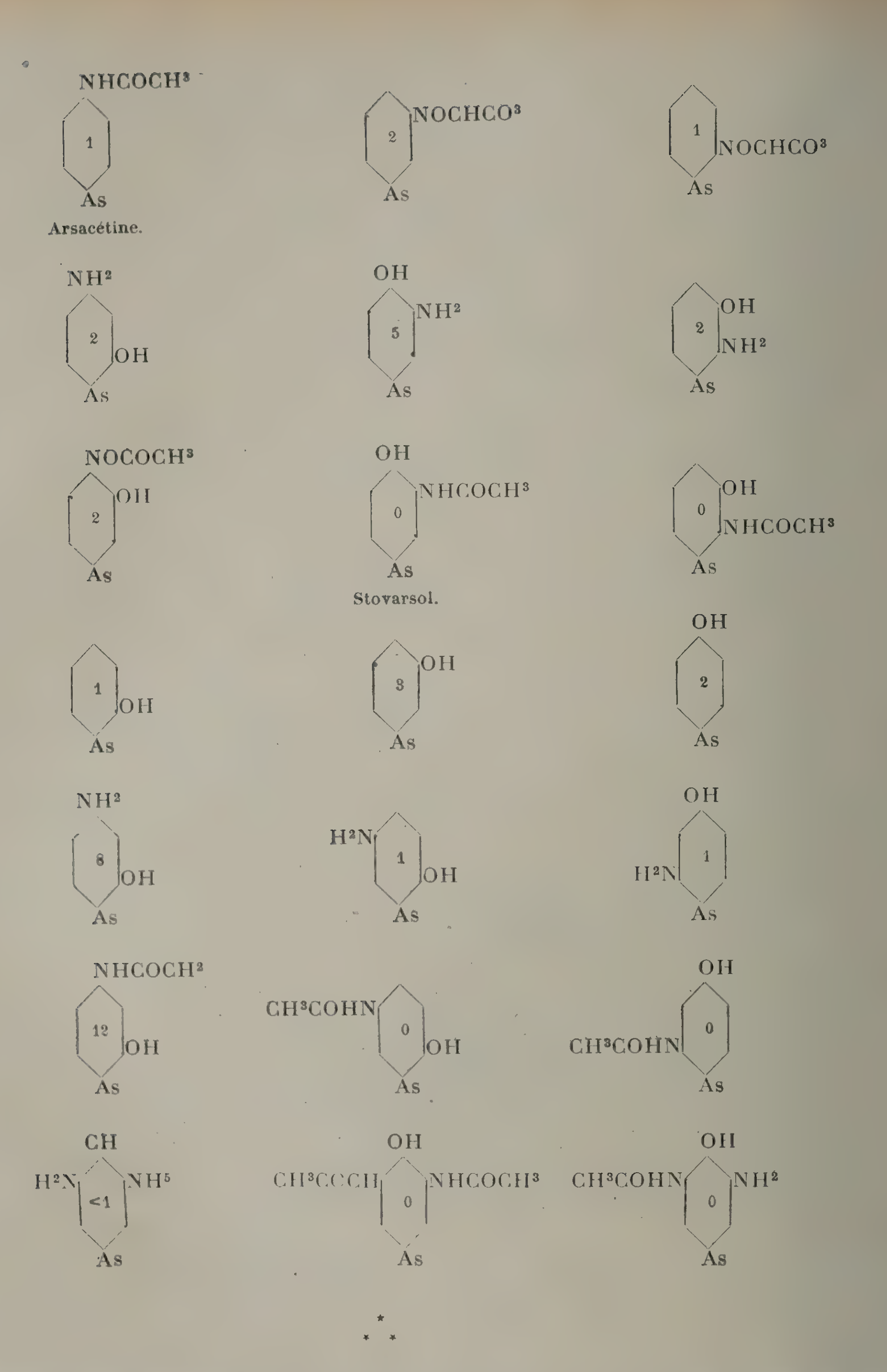
Nous croyons pouvoir établir la règle suivante : *l'acétylation de la fonction aminée* en para *augmente le pouvoir trypanocide ou, dans tous les cas, ne le diminue pas* ; *mais quand la position aminée est en ortho ou en méta, l'action trypanocide est toujours diminuée par l'acétylation.*

Un cas très intéressant est celui de l'introduction d'une fonction *aminobenzoïque.* Ce reste augmente très notablement la toxicité des acides aminés, mais, tandis que l'action thérapeutique est supprimée dans certains cas par l'introduction de ce reste (exemple de l'aminobenzoylé du 189), par contre, avec l'atoxyl, on observe une augmentation très notable de l'action thérapeutique et, bien que dans ce cas la toxicité reste la même, le coefficient C/T passe de 1/1,2 à 1/3,5. Comme nous l'avons déjà dit, l'introduction de ce reste a pour résultat de faire disparaître l'action sur les nerfs, qui est si caractéristique des dérivés acidylés de l'atoxyl et de l'atoxyl lui-même.

Nous devons noter enfin qu'il y a une très grande différence entre les dérivés de l'acide m-aminobenzoylé et ceux de l'acide para. Ici, on observe que les dérivés para-aminés sont beaucoup plus actifs que les autres. Enfin, l'introduction d'une deuxième fonction aminée dans le reste aminobenzoïque a pour effet une diminution notable de la toxicité, mais le produit obtenu a une action irrégulière. C'est exactement ce qui se passe avec le 209, c'est-à-dire dans le cas où l'on ajoute une fonction aminée à l'atoxyl. Le remplacement de NH^2 par OH dans l'aminobenzoyl ne joue qu'un rôle insignifiant.

Le tableau suivant résume quelques parties essentielles de notre travail. Les chiffres placés au milieu des formules représentent l'écart entre la dose tolérée et la dose curative. Le chiffre 1, par exemple, signifie que pour guérir une souris naganée, il faut lui injecter une quantité de médicament égale à la dose tolérée ; le chiffre 8, que la dose curative est huit fois moindre que la dose tolérée, etc.

NH^2	H	H
H H	H NH^2	H H
1	>1	>1
H H	H H	H H
AsO^3H^2	AsO^3H^2	AsO^3H^2
Atoxyl.		



*
* *

En résumé, les expériences que nous avons faites sur les trypanosomiases de la souris montrent que, si l'influence des moindres modifications apportées à des molécules peut être déterminée avec une précision qu'on observe rarement quand il s'agit d'une action pharmacologique, il est impossible, dans l'état actuel des connaissances, d'assigner à l'avance telle ou telle valeur à une fonction ou à la place qu'elle occupe. On peut se rendre compte de ces difficultés de prévision par les exemples typiques du 189 et du 269.

Des trois acides aminés, c'est le para qui est le plus actif. Des trois acides phénoliques, c'est le méta qui est le plus actif. Si donc nous fixons à la molécule d'acide phénylarsinique une fonction aminée en para et une fonction phénolique en méta, nous aurons, semble-t-il, réalisé les conditions les plus favorables à une action maxima. Or, il n'en est rien : l'acide où la fonction OH est en para et la fonction NH^2 en méta est plus actif que son isomère. Par contre, en introduisant une fonction phénolique en ortho, c'est-à-dire dans la position la plus défavorable, on renforce considérablement l'action d'une fonction aminée en para.

Il faudra encore beaucoup de travaux comme celui-ci, comme celui de MESNIL et NICOLLE et comme ceux d'EHRLICH et de ses élèves, avant de pouvoir établir les lois de l'action thérapeutique d'une position déterminée.

Action des acides arsiniques sur les spirilloses

(En collaboration avec M. Levaditi.)

Un certain nombre des produits qui ont été étudiés dans le chapitre précédent ont été également expérimentés sur les maladies produites par les spirochètes (syphilis, fièvre récurrente, pian, spirillose des poules). Nous allons exposer, le plus rapidement possible, le résultat de nos recherches. Nous y joindrons quelques données sur les acides étudiés par d'autres expérimentateurs.

P-AMINOPHÉNYLARSINATE DE SOUDE (ATOXYL). — Les résultats obtenus avec l'atoxyl sur les spirilloses expérimentales ne sont pas très favorables. HATA (1) dit que dans la fièvre récurrente des souris, l'atoxyl est inactif en injections sous-cutanées et qu'il agit mieux par la voie digestive. Par contre, dans la fièvre récurrente humaine, IVERSEN (2), BITTER et DRAYER (3) n'ont pas été mécontents. On observe là, en somme, quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans la maladie du sommeil : l'atoxyl agit mieux sur l'homme que sur les animaux. C'est généralement le contraire qui a lieu et c'est ce qui rend ces recherches si difficiles, car peut-être faudrait-il faire expérimenter sur l'homme non pas les produits qui agissent le mieux sur les animaux, mais ceux qui agissent le moins bien.

Sur les spirilloses le coefficient ch. th. est plus favorable que sur la fièvre récurrente, il atteint 1/2 (HATA).

Dans le traitement de la syphilis expérimentale des singes, l'atoxyl a été essayé pour la première fois par SALMON (4), UHLENHUTH, HOFFMANN et WEIDENZ (5). LEVADITI et IAMANOUCHI (6) confirment les bons résultats sur la syphilis des singes ainsi que sur la kératite syphilitique du lapin.

A la suite des essais sur l'animal, SALMON, HALLOPEAU (7), LESSER (8), LASSAR (9), ZEISSEL (10), NEISSER (11), ZWANGE (12), etc., ont introduit l'atoxyl dans le traitement de la syphilis humaine, mais on sait que son emploi fut abandonné rapidement à cause de la fréquence des cas d'amaurose qui ont été observés à la suite de l'emploi des fortes doses qu'il était nécessaire d'administrer pour obtenir des résultats curatifs.

---

(1) HATA (EHRLICH et HATA). *La Quimioterapia experimental de las spirillosis*, Madrid (Trad. G. del. Real), p. 31.
(2) IVERSEN. *Ibid.*, p. 123.
(3) BITTER et DRAYER. *Ibid.*, p. 147.
(4) SALMON. *C. R. Soc. Biol.*, 1907, p. 483 et 581. Ces *Annales*, 22, 1908, p. 66.
(5) UHLENHUTH, HOFFMANN et WEIDENZ. *Deut. med. Woch.*, 1907, p. 1590. — UHLENHUTH et WEIDENZ. *Deut. med. Woch.*, 1508, n° 20.
(6) LEVADITI et IAMANOUCHI. *C. R. Soc. Biol.*, 1, 1908, p. 911.
(7) HALLOPEAU. *C. R. Acad. Méd.*, 4 Juin 1907.
(8) LESSER. *Deut. med. Woch.*, 1907, p. 1076, 1313 et 1519.
(9) LASSAR. *Berl. klin. Woch.*, 1907, 684.
(10) ZEISSEL. *Wien. med. Presse*, 1907, p. 24.
(11) NEISSER. *Deut. med. Woch.*, 1908, p. 1500.
(12) ZWANGE. *Inaug.-Diss.*, Halle, 1908.

Acétylaminophénylarsinate de soude (arsacétine). — Dans le traitement de la fièvre récurrente des souris, Hata (1) a obtenu, avec ce produit, de meilleurs résultats qu'avec l'atoxyl. Iversen (2), sur la récurrente humaine, a guéri des malades dans 52 % des cas en intervenant sitôt après la première attaque.

Hata (3) a essayé également l'arsacétine avec succès dans la spirillose des poules. D.M.T. = 0,125 environ par kilogramme. Dose curative = 0,030-40. C/T = 1/3,3.

L'arsacétine a été également essayée sur la syphilis humaine, mais n'offre aucun avantage sur l'atoxyl ; au contraire, les accidents sur le nerf optique paraissent être plus fréquents.

Amide benzène sulfonique de l'atoxyl (hectine). — Cette substance, préparée par Mouneyrat, est la seule dont l'emploi ait persisté dans la série de l'atoxyl. Elle a surtout été préconisée par Balzer (4). Les résultats publiés sont assez favorables.

Acide p-glycine amidephénylarsinique (tryparsamide).—Suivant Brown et Pearce (5), la tryparsamide possède une certaine action sur les infections produites par les spirochètes du groupe de la récurrente, sur le tréponème de la syphilis, mais l'action n'a aucun caractère définitif.

Amide benzarsinique de l'acide aminophénylacétique (201). — Le 201 agit sur la syphilis expérimentale des lapins, mais seulement à très fortes doses ; son action est fugace. Ainsi, un lapin, ayant reçu 0,30 par kg. de ce produit, est resté pendant neuf jours sans spirochètes, mais après ce délai on observa une rechute.

Acide amino-oxyphénylarsinique (189). — Nous avons dit antérieurement que ce produit a été essayé par Hata sur la fièvre récurrente des souris. Le coefficient ther. C/T s'est trouvé tout aussi favorable que celui fourni par le 606.

Levaditi et Navarro-Martin (6) ont étudié, avec beaucoup de soin, l'action thérapeutique du 189 sur la syphilis expérimentale des lapins et la spirillose des poules :

Spirillose des poules. — D.M.T. (poules) = 0,40 (sol. au 1/8). Le résultat des expériences est le suivant : 1° l'injection intra-musculaire du 189 à la dose de 0,10 par kilogramme faite quatre jours avant l'infection n'a aucune action préventive ; 2° si l'injection est faite en même temps que l'infection, l'action thérapeutique se manifeste à la dose de 0,10 par kilogramme ; 3° le 189 agit curativement sur la spirillose de la poule. La dose maxima efficace est d'environ 0,05 par kilogramme, le coefficient C/T est donc 1/8.

Syphilis expérimentale des lapins. — La D.M.T. pour le lapin est de 0,40 par kilogramme en injections sous-cutanées, et 0,25 en injections intraveineuses. Les recherches de Levaditi et Navarro-Martin montrent que l'acide oxyaminophénylarsinique (acide du 189) administré par la voie intramusculaire, en suspension huileuse, donne le même résultat que le sel sodique en sol. aqueuse ou en suspension huileuse. Quelle que soit la forme d'introduction du 189, il exerce une action rapide et manifeste sur la syphilis expérimentale des lapins ; la dose efficace est de 0,10 par kilogramme en suspension dans l'huile et 0,15 en sol. aqueuse.

Le coefficient chimiothérapeutique est moins favorable que celui du 606. Par contre, le 189 a le grand avantage d'être peu toxique et d'être un corps parfaitement défini.

Isomères de l'acide 3-amino-4-oxyphénylarsinique. — Nous avons essayé au laboratoire de M. Levaditi quelques acides aminophénoliques isomères du 189, mais les résultats

(1) Hata. *Loc.cit.*, p. 32.
(2) Iversen. *Ibid.*, p. 123.
(3) Hata. *Ibid.*, p. 66.
(4) Balzer et Mouneyrat. *Bull. et Mém. Soc. méd. Hôp.*, Paris, 4 Juin 1909.
(5) Brown et Pearce. *J. exp. med.*, 30, p. 417-496.
(6) Levaditi et Navarro-Martin. Ces *Annales*, 36, 1922, p. 46.

ont été inférieurs à ceux que l'on observe avec ce dernier. C'est ainsi que le 224 (acide 3-amino-6-oxyphénylarsinique), njecté à la dose de 0,10 par kilogramme de lapin, a donné une rechute après vingt-cinq jours (1).

Acide 3-acétylamino-4-oxyphénylarsinique (190). — Nous avons indiqué antérieurement que l'acétylation du 189 a pour résultat une forte atténuation de l'action dans le traitement des trypanosomiases. Il n'en est pas ainsi quand il s'agit des spirilloses, car le 190 a sur ces parasites une action énergique. En collaboration avec M. Levaditi (2), l'un de nous a entrepris une étude très complète du 190 dans le traitement de la syphilis, aussi bien par la voie sous-cutanée que par la voie digestive, étude qui montre que l'administration par la voie buccale amène la guérison rapide et définitive des lésions syphilitiques. Les tréponèmes disparaissent du deuxième au troisième jour qui suit l'administration du médicament ; la dose thérapeutique efficace, de même que la dose toxique, est assez difficile à déterminer par la voie digestive, mais il semble qu'elle n'est pas supérieure à celle qui doit être injectée sous la peau. D'autre part, l'élimination de As par les urines montre que le 190 est absorbé rapidement et en quantité notable par la voie digestive.

La qualité du reste acide qui vient remplacer un des H *de la fonction aminée du* 189 *n'est pas indifférente, ainsi qu'on peut le voir par les trois exemples suivants :*

Acide 4-4'-dioxy-3-3'-diamino-diphénylurée-1-1'-arsinique (199). — Ce produit, qui provient de l'action du phosgène sur le 189, n'a qu'une action fugace sur la syphilis des lapins et on n'observe qu'une disparition temporaire des tréponèmes.

Acide m-aminobenzoyl-3'-amino-4-oxyphénylarsinique (232). — Ce produit n'a aucune espèce d'action sur la syphilis, pas plus que l'uréthane correspondante (231). C'est ainsi qu'un lapin syphilitique ayant reçu une dose de 0,10 par kilogramme meurt intoxiqué six jours après l'administration du composé, sans qu'on ait pu observer le moindre changement dans les lésions et encore moins la disparition des spirochètes.

Un corps assez intéressant, car il y en a peu de cette série qui aient été essayés, est un dérivé de l'acide oxyaminé qui porte une substitution à l'H de l'OH : c'est l'acide 2-*amino*-4-*oxyacétique phénylarsinique* (250). Ce produit est très peu toxique, mais il est tout à fait inefficace (préparé par M. Girard).

Acide 3-4-diaminophénylarsinique (209). — Avec M. Levaditi, l'un de nous a étudié, avec beaucoup de soin, cette substance dans le traitement de la spirillose des poules et de la syphilis des lapins. Le 209 est remarquable par son peu de toxicité. Nous avons vu que chez les souris on pouvait donner jusqu'à 0,06 pour 20 gr. Malheureusement, comme dans le cas des trypanosomiases, son action est irrégulière et fréquemment passagère dans le traitement de la syphilis. Il s'agit, du reste, d'une substance qui s'élimine avec une très grande rapidité, comme on le verra plus loin. Injecté à des poules, à la dose de 0,10 par kilogramme d'animal, en même temps que l'on fait une inoculation de sang riche en spirilles, le 209 est incapable de guérir l'infection qui se manifeste le même jour que chez les animaux témoins : par conséquent, aucune action préventive. Par contre, dans la spirillose déclarée, on obtient la guérison de l'animal à partir de 0,15 par kilogramme, alors que la dose maximum tolérée est de 0,50. Dans le traitement de la syphilis des lapins, on a des guérisons avec des doses de 0,10, mais pour observer une disparition définitive des lésions, il faut élever la dose à 0,15 (D.M.T. = 0,50).

A la suite de ces essais sur les lapins, en somme très favorables, nous avons, avec M. Levaditi, traité un cas de syphilis humaine. Un jeune homme présentant des lésions primaires du

---

(1) Levaditi et Navarro-Martin. Ces *Annales*, 36, 1922, p. 46. — Levaditi et Navarro-Martin. *C. R. Acad. Sc.*, 114, 27 Mars 1922, p. 893.

(2) De tous les acides oxyaminés essayés, celui qui correspond au 606 est le plus efficace. On a vu, d'autre part, que les isomères du salvarsan sont moins actifs que ce dernier.

pénis bourrées de spirochètes, reçut 4 gr. du médicament en l'espace de huit jours ; seize jours après le début du traitement, les tréponèmes reparurent dans la lésion. Des dosages d'As dans l'urine ont montré que le médicament s'élimine presque entièrement par les reins avec une très grande rapidité.

Acide 3-6-diaminophénylarsinique (244). — C'est un isomère de l'acide précédent. Il a une certaine action sur les tréponèmes. Un lapin ayant reçu 0,08 par kilogramme est resté guéri pendant un mois, après quoi il a eu une rechute.

Acide 3-5-diamino-4-oxyphénylarsinique (227). — Nous avons déjà dit, à propos des trypanosomiases, que, contrairement à toute attente, l'addition d'une fonction aminée au 189 faisait disparaître presque complètement l'action trypanocide. Il en est de même vis-à-vis de la syphilis. Même administré à des doses mortelles, le 227 n'arrive pas à faire disparaître les tréponèmes des lésions. D'une manière encore bien plus claire que dans le traitement des trypanosomiases, l'action défavorable d'une deuxième fonction aminée apparaît ici très nette.

Acide 3-5-monoacétyldiaminophénylarsinique (225). — En constatant l'influence défavorable de la fonction aminée, on pouvait espérer qu'en bloquant cette fonction par un reste acide, on verrait réapparaître les propriétés remarquables du 189. Mais il n'en est rien. Dépourvu, comme nous l'avons vu, de tout pouvoir trypanocide, le 225 s'est montré aussi inefficace sur la syphilis des lapins, même quand on l'administre aux doses plus fortes. Le fait que ce composé est dépourvu d'efficacité sur les tréponèmes de la syphilis est un des plus intéressants et des plus inattendus. Dans ce produit, en effet, les deux fonctions OH et acétylaminée du 190 restent libres dans la même position qu'elles occupent dans ce dernier, et si on le considère autrement, on voit aussi qu'il possède les mêmes fonctions que le 189. Il devrait donc agir très énergiquement à la fois sur les trypanosomes et sur les spirochètes : il est surprenant de constater le contraire.

Acide 3-5-diacétyldiamino-4-oxyphénylarsinique (226). — Il était facile de prévoir que cette substance serait dépourvue de toute action thérapeutique sur les spirilles.

* * *

Conclusions générales

Si nous résumons maintenant les faits que nous avons observés en ne relevant que ceux qui sont communs aux trypanosomiases, aux spirilloses et à la syphilis, nous pouvons donner les conclusions suivantes :

1° La fonction aminée a un pouvoir désintoxicant certain, quand elle est placée en para ou en méta. Elle augmente légèrement le pouvoir parasiticide de l'acide phénylarsinique, à la condition, toutefois, que la substitution soit faite en para ou en méta. La position ortho est toujours très mauvaise.

2° Une deuxième fonction aminée, au voisinage de la fonction aminée en para, diminue encore la toxicité, mais, par suite de l'élimination très rapide du médicament par les urines, le dérivé diaminé n'a qu'une action fugace.

4° La fonction phénolique OH augmente notablement l'action parasiticide de l'acide phénylarsinique. L'influence de cette substitution est plus grande que celle de la substitution par la fonction aminée. La position de l'OH joue également un rôle, mais moins important qu'avec la fonction aminée ; la position para ne paraît pas être ici la plus favorable ; la position ortho est mauvaise quand elle est seule ; au contraire, elle est favorable quand il y a une fonction aminée en para.

5° Le produit qui donne les résultats les meilleurs (sur les petits animaux) et qui semble par conséquent contenir les meilleures fonctions dans les meilleures positions possibles est l'*acide 4-amino-2-oxyphénylarsinique* (269).

6° Le blocage de la fonction aminée du 189 et de la plupart de ses isomères a toujours donné un résultat défavorable dans le traitement des *trypanosomiases,* quel que fût le reste acide ; mais quand la fonction aminée est en para, l'acétylation a peu d'influence.

7° Par contre, l'acétylation de la fonction aminée ne diminue que fort peu le pouvoir *spirillicide* du 189.

8° Le blocage de la fonction aminée de l'atoxyl donne des résultats très variables suivant la nature du reste acide. Le reste formique augmente considérablement l'action toxique ou du moins l'action sur les nerfs. Par contre, le reste aminobenzoïque fait disparaître totalement l'action nerveuse. Même aux plus fortes doses, l'aminobenzoylatoxyl ne donne pas de souris danseuses.

9° Du reste, un grand nombre de produits essayés par nous sont dépourvus de toute action sur les nerfs. En voici la liste :

Acide 3-5-diamino-4-oxyphénylarsinique.
— 3-5-monoacétyldiamino-4-oxyphénylarsinique.
— 3-5-diacétyldiamino-4-oxyphénylarsinique.
— 3-4-5-triaminophénylarsinique.

(Dans tous ces produits les trois positions 3, 4 et 5 sont occupées).

Acide p-aminobenzoylanilarsinique.
Uréthane benzoylanilarsinique.
Acide diaminobenzoylanilarsinique.
— m-aminobenzoylanilarsinique.
— m-uréthanebenzoylaminophénolarsinique.
— p-aminobenzoylaminophénylarsinique.
— p-uréthanebenzoylaminophénolarsinique.

(Comme on peut le voir, tous ces corps sont des dérivés de l'acide aminobenzoïque).

Acide 2-amino-4-oxyphénylarsinique et ses deux dérivés :
— 2-acétylamino-4-oxyphénylarsinique.
— 2-amino-4-oxyacétique phénylarsinique.

Dans ces trois produits les positions 2-4 sont occupées.

On voit, en somme, que l'action sur les nerfs est assez limitée et nous espérons pouvoir en déterminer les conditions chimiques avec certitude.

ANNEXE I

Le tableau suivant résume tout ce que nous savons sur les doses maxima tolérées (D.M.T.), les doses efficaces (D. T.) et le rapport chimiothérapeutique C/T.C = dose curative. T. = dose tolérée.

Dans certains cas nous indiquons la dose toxique, surtout quand il y a un écart assez notable entre cette dose et celle à partir de laquelle apparaissent les troubles nerveux.

ACIDES	
Acide phénylarsinique	
3-5-dichlorophénylarsinique	
— 3-5-dichloro-4-iodophénylarsinique	
— 4-nitro-phénylarsinique	
— 4-oxy-phénylarsinique	(253)
— 2-oxy-phénylarsinique	(261)
— 3-oxy-phénylarsinique	(264)
— 4 acétyloxyphénylarsinique	(267)
— 3-5-dichloro-4-oxyphénylarsinique	
— 2-aminophénylarsinique	(254)
— 3-aminophénylarsinique	(240)
— 4-aminophénylarsinique	(Atoxyl).
— 4-N-diméthylaminophénylarsinique	
— 3-méthyl-4-aminophénylarsinique	(Kharsine).
— 4-acétylaminophénylarsinique	(Arsacétine)
— 4-acétylamino-3-méthylphénylarsinique	(Orsudan)
Méthényl-atoxyl	
1-2-oxybenzylidène-atoxyl	
1-4-oxybenzylidène-atoxyl	
Trioxybenzylidène-atoxyl	
Azophénolatoxyl	
Azonaphtolatoxyl	
Acide phénazine-diarsinique	
Acide 4-diméthylamino-2-méthylazobenzènearsinique	
Amide benzène-sulfonique de l'atoxyl	(Hectine)
Méthylène-sulfoxylate de l'atoxyl	
Urée asymétrique de l'atoxyl	
Urée symétrique de l'atoxyl	(198)
Allyl-thiocarbamino-atoxyl	
Acide phénylglycinamide arsinique	(Tryparsamide).
Uréide de l'acide phénylglycine-arsinique	
α et β méthyluréide de l'acide phénylglycine-arsinique	
4-aminobenzoyl-atoxyl	(249)
4-acétylaminobenzoyl-atoxyl	(266)
Uréthane benzoylatoxyl	(243)
Urée de l'aminobenzoyl-atoxyl	(265)
Diaminobenzoylatoxyl	(251)
4-oxybenzoylatoxyl	(263)
4-aminophénylacétylatoxyl	(255)
Acide 3-acétylaminophénylarsinique	(241)
— 2-acétylaminophénylarsinique	(256)
— 3-amino-4-oxyphénylarsinique	(189)
— 2-amino-3-oxyphénylarsinique	(218)
— 2-amino-4-oxyphénylarsinique	(258)
— 2-amino-5-oxyphénylarsinique	(242)
— 3-amino-6-oxyphénylarsinique	(224)
— 4-amino-3-oxyphénylarsinique	(248)
— 4-amino-2-oxyphénylarsinique	(269)
— 3-acétylamino-4-oxyphénylarsinique	(190)
— 2-acétylamino-3-oxyphénylarsinique	(219)
— 2-acétylamino-4-oxyphénylarsinique	(260)
— 3-acétylamino-6-oxyphénylarsinique	(246)

FORMULES	D. T.	D.M.T.	D.C.	C/T
$^{5}.AsO^{3}H^{2}$	0,0025	Légère action.		»
$^{3}(Cl)^{2}{}_{3-5}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,001	»	»	»
$^{3}(Cl)^{2}{}_{3-5}(I)_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,0005	»	»	»
$^{4}(NO^{2})_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	Plus toxique que l'acide phénylarsinique, très légère action.			»
$^{4}(OH)_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,013	0,010	0,005	1 2
$^{4}(OH)_{2}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,005	Légère action.		»
$^{4}(OH)_{3}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,008	0,007	0,002	1 3
$^{4}(OCOCH^{3})_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,015	0,014	0,004	1 3,5
$^{3}(Cl)^{2}{}_{3-5}(OH)_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,014	0,010	1
$^{4}(NH)^{3}{}_{2}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,003	Lég. action.	»
$^{4}(NH)^{3}{}_{3}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,0045	Lég. action.	»
$^{4}(NH^{2})_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,0033	0,0033	1
$^{3})^{2}N_{4}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	Plus toxique et moins actif que l'atoxyl.			»
$^{3})_{3}(NH^{2})_{4}C^{6}H^{3}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	Plus toxique que l'atoxyl.			»
$^{4}(NHCOCH^{3})_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,025-0,033	0,025-0,033	1
$^{3}(NHCOCH^{3})_{4}(CH^{3})_{3}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	Moins toxique que la kharsine. Agit sur les trypanosomes.			»
$^{2} = N)_{4}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	Disparition temporaire.			»
$)_{2}C^{6}H^{4}(CH = N)_{1-4'}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	Sans action.			»
$)_{4}C^{6}H^{4}(CH = N)_{1-4'}C^{6}H^{4}(AsO_{3}H^{2})_{1'}$	»	0,025-0,033	0,025-0,033	1
$)^{3}{}_{3-4-5}C^{6}H^{4}(CH = N)_{1-4'}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	N'agit pas sur les trypanosomes.			»
$— C^{6}H^{4}N = NC^{6}H^{4}AsO^{3}H^{2}$	N'agit pas sur les trypanosomes.			»
$— C^{10}H^{6}N = NC^{6}H^{4}AsO^{3}H^{2}$	N'agit pas sur les trypanosomes.			»
$O^{3}H^{2})_{1} — C^{6}H^{3}(N\text{-}N \text{ cycle})_{4-4'}C^{6}H^{3}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	N'agit pas sur les trypanosomes.			»
$H^{3})N)_{4}C^{6}H^{4}(N = N)_{1-4'}C^{6}H^{3}(CH^{3})_{2'}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	Légère action sur les trypanosomes.			»
$^{5}(SO^{2}NH)_{4}C^{6}H^{5}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,0053	Pas d'action sur T.	»
$OSOCH^{2}NH)_{4}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,0066	Moins effic. que l'atoxyl.	»
$H^{2}CONH)_{4}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,012	0,012	1
$(NH)_{4-4'}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2}))-^{2}{}_{1'\ 1}$	Moins toxique que l'atoxyl. Act. nulle.			»
$= CHCH^{2}NHCSNHC^{6}H^{4}AsO^{3}H^{2}$	Moins toxique que l'atoxyl.			»
$H^{2}COCH^{2}NH)_{4}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,040-0,042	»	0,013	1 3
$H^{2}CONHCOCH^{2}NH)_{4}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})^{1}$	0,05	0,04	0,02	1 2
$H^{2})_{4}C^{6}H^{4}(CONH)-_{1'4}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	»	0,0035-0,004	0,001	1 3-1 4
$H^{3}CONH)_{4}C^{6}H^{4}(CONH)_{1-4'}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	0,004	»	0,004	1
$H^{5}OCONH)_{4}C^{3}N^{4}(CONH)_{1-4'}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	»	0,005	Lég. action.	»
$NH)_{4}C^{6}H^{4}(CONH)_{1-4'}C^{6}H_{p}(AsO^{3}H^{2})_{1'})'$	Peu toxique. Sans action.			»
$H^{2})_{3-4}C^{6}H^{4}(CONH)_{1-4'}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	»	0,020	0,006	1 3
$)_{4}C^{6}H^{4}(CONH)_{1-4'}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	»	0,006	0,002	1 3
$H^{2})_{4}C^{6}H_{p}(CH^{2}CONH)_{1-4'}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1'}$	»	0,006	0,003	1 2
$H^{3}CONH)_{3}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,015	0,010	+ de 0,005	1 2
$H^{3}CONH)_{3}C^{6}H^{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,010	Légère action.		»
$H^{3}(NH^{2})_{3}(OH)_{4}(AsO^{2}H^{2})_{1}$	0,040	0,035	0,007	1 5
$H^{3}(NH^{2})_{2}(OH)_{3}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,006-0,007	0,003	1/2,2
$H^{3}(NH^{2})_{2}(OH)_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,028-0,030	0,028	1
$H^{3}(NH^{2})_{2}(OH)_{5}(AsO^{3}H)^{2}{}_{1}$	0,035-0,040	0,020	0,010	1 2
$H^{3}(NH^{2})_{1}(OH)_{6}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,008	0,005	1
$H^{3}(NH^{2})_{4}(OH)_{3}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	+ de 0,035	0,030	0,015	1 2
$H^{3}(NH^{2})_{4}(OH)_{2}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	0,015	0,002	1 8
$^{3}(NHCOCH_{3})_{3}(OH)_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	»	Pas d'action	»	»
$^{3}(NHCOCH^{3})_{2}(OH)_{2}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,020	Id.	»	»
$^{3}(NHCOCH^{3})_{2}(OH)_{4}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	+ de 0,050	Id.	»	»
$^{3}(NHCOCH^{3})_{3}(OH)_{6}(AsO^{3}H^{2})_{1}$	0,030	Id.	»	»

ACIDES		
Acide 4-acétylamino-2-oxyphénylarsinique	(270)	. . . .
— 4-acétylamino-3-oxyphénylarsinique	(252)	. . . .
— 4-4'-dioxy-3-3'-diphénylurée-1-1'-diarsinique	(199)	. . . .
— 3-chloracétylamino-4-oxyphénylarsinique	(200)	. . . .
— 3-aminobenzoyl-3'-amino-4'-oxyphénylarsinique	(232)	. . . .
Uréthane 3-aminobenzoyl-3'-amino-4'-oxyphénylarsinique	(231)	. . . .
Acide 4-aminobenzoyl-3'-amino-4'-oxyphénylarsinique	(229)	. . . .
Uréthane benzoyl 4-3'-amino-4'-oxyphénylarsinique	(228)	. . . .
Acide 3-formylamino-4-oxyphénylarsinique	(257)	. . . .
— 2-amino-4-oxyacétique phénylarsinique	(250)	. . . .
— 2-4-dioxyphénylarsinique	(259)	. . . .
— 2-4-diaminophénylarsinique	(273)	. . . .
— 3-4-diaminophénylarsinique	(209)	. . . .
— 3-6-diaminophénylarsinique	(244)	. . . .
— 4 acétylamino-2-aminophénylarsinique	(272)	. . . .
— triaminophénylarsinique	(210)	. . . .
— 3-5-diamino-4-oxyphénylarsinique	(227)	. . . .
— 3-5-monocétyldiamino-4-oxyphénylarsinique	(225)	. . . .
— 3-5-diacétyldiamino-4-oxyphénylarsinique	(226)	. . . .
— benzarsinique		. . . .
— 3-aminobenzarsinique.		. . . .
— 4-phénylacétique arsinique	(187)	. . . .
Amide benzarsinique de l'acide aminophénylacétique	(201)	. . . .
Chlorhydrate de l'acide arsinique benzyldiméthylamine	(188)	. . . .

ANNEXE II

Le tableau suivant donne immédiatement les doses d'un médicament quelconque qu'il faut injecter à des souris pour des poids variant entre 10 et 30 gr., en prenant comme point de départ une souris de 20 gr. Ce tableau évite de faire des calculs chaque fois, et il nous semble qu'il peut rendre des services.

DOSES	**10** gr.	**11** gr.	**12** gr.	**13** gr.	**14** gr.	**15** gr.	**16** gr.	**17** gr.	**18** gr.	
0,0005 . . .	0,00025	0,000275	0,0003	0,000325	0,000350	0,000375	0,0004	0,000425	0,000450	0,
0,001. . . .	0,0005	0,00055	0,00060	0,00065	0,0007	0,00075	0,0008	0,00085	0,0009	0,
0,002. . .	0,001	0,0011	0,0012	0,0013	0,0014	0,0015	0,0016	0,0017	0,0018	0,
0,003. . .	0,0015	0,00165	0,0018	0,00195	0,0021	0,00225	0,0024	0,00255	0,0027	0,
0,004. . .	0,002	0,0022	0,0024	0,0026	0,0028	0,0030	0,0032	0,0034	0,0036	0,
0,005. . . .	0,0025	0,00275	0,003	0,00325	0,00350	0,00375	0,004	0,00425	0,00450	0,
0,006. . . .	0,003	0,0033	0,0036	0,0039	0,0042	0,0045	0,0048	0,0051	0,0054	0,
0,007. . . .	0,0035	0,0038èlv	0,0042	0,00455	0,0049	0,00525	0,0056	0,00595	0,0063	0,
0,008. . . .	0,004	0,0044	0,0048	0,0052	0,0056	0,0060	0,0064	0,0068	0,0072	0,
0,009. . . .	0,0045	0,00495	0,0054	0,00585	0,0063	0,00675	0,0072	0,00765	0,0081	0,
0,010. . . .	0,005	0,0055	0,006	0,0065	0,007	0,0075	0,008	0,0085	0,009	0,
0,015. . . .	0,0075	0,00825	0,009	0,00975	0,0105	0,01125	0,0120	0,01275	0,0135	0,
0,020. . . .	0,01	0,011	0,012	0,013	0,014	0,015	0,016	0,017	0,018	0,
0,025. . . .	0,0125	0,01375	0,015	0,01625	0,0175	0,01875	0,020	0,02125	0,0225	0,
0,030. . . .	0,015	0,0165	0,018	0,0195	0,021	0,0225	0,024	0,0255	0,027	0,
0,035. . . .	0,0175	0,01925	0,021	0,02275	0,0245	0,02625	0,028	0,02975	0,0315	0,
0,040. . . .	0,02	0,022	0,024	0,026	0,028	0,030	0,032	0,034	0,036	0,
0,050. . . .	0,0250	0,0275	0,030	0,0335	0,035	0,0375	0,040	0,0425	0,045	0,
0,060. . . .	0,030	0,0330	0,036	0,039	0,042	0,045	0,048	0,051	0,054	0,

FORMULES	D.T.	D.M.T.	D.C.	C/T
$NHCOCH^3)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,030	0,025	0,002	1 12,5
$NHCOCH^3)_4(OH)_3(AsO^3H^2)_1$	»	0,035	0,015-0,020	1 2
$NH)^2{}_{3-3}(OH)_{4-4}{}'C^6H^3(CsO^3H^2)_{1-1})]^2$	»	0,010	Agit un peu sur les tryp.	»
$NHCOCH^2Cl)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,006	»	Lég. action.	»
$)_3C^6H^4(CONH)_{1-3}{}'C^6H^3(OH)_4{}'(AsO^3H^2)_1{}'$	»	0,007-0,008	Lég. action.	»
$CO^2NH)_3C^6H^4(CONH)_{1-3}{}'C^6H^3(OH)_4AsO^3H^2)_1{}'$	»	0,015	Aucune act.	»
$)_4C^6H^4(CONH)_{1-3}{}'C^6H(^3OH)_4{}'(AsO^3H^2)_1{}'$	0,003	»	Lég. action.	»
$CO^2NH)_4C^6H^4(CONH)_{13}{}'C^6H^3(OH)_4(AsO^3H^2)_1{}'$	»	0,005-0,007	Act. du précédent renf.	»
$NH)_3C^6H^3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,030	0,010	Act. passag.	»
$NH^2)_2(OCH^2CO^2H)_4(AsO^3H^2)_1$	+ de 0,040	»	Act. passag.	»
$OH)^2{}_{2-4}(AsO^3H^2)_1$	»	0,009	Lég. action.	»
$NH^2)^2{}_{2-4}(AsO^3H^2)_1$	»	0,022	0,009	1 2,5
$NH^2)^2{}_{3-4}(AsO^3H^2)_1$	+ de 0,1	0,060	Act. irrégul.	»
$NH^2)^2{}_{3-6}(AsO^3H^2)^1$	»	0,029	Act. fugace.	»
$NH^2)_2(NH.COCH^3)_4(AsO^3H^2)_1$	»	0,040	0,009	1/3
$NH^2)^3{}_{3-4-5}(AsO^3H^2)_1$	0,030	»	Lég. action.	»
$OH)_4(NH^2)^2{}_{3-5}(AsO^3H^2)_1$	0,005	»	Très faible act.	»
$NH^2)^3(NHCOCH^3)_5(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,020	»	0,018	1
$NHCOCH^3)^2{}_{3-5}(OH)_4(AsO^3H^2)^1$	»	0,015	Act. nulle.	»
$CO^2H)_4(AsO^3H^2)_1$	0,50 par kgr. (lapin)	0,013 (souris 20 gr.)		»
$CO^2H)^4(NH^2)_3(AsO^2H^2)_1$	1,66 par kgr. de lapin.			»
$CH^2CO^2H)_4(AsO^3H^2)_1$	»	0,0015	Lég. action.	»
$ICH^2)_4C^6H^4(NH^2CO)_{1-4}{}'C^6H^4(AsO^3H^2)_1{}'$	»	0,050	0,035-0,040	1
$)^2NCH^2]_4C^6H^4(AsO^3H^2)_1$	»	0,0045	Act. nulle.	»

Exemple : Si pour une souris de 20 gr. on doit injecter 0,005.
— — — 17 gr. — 0,00425.

Réciproquement, si on veut ramener à une souris de 20 gr. toutes les observations faites sur des souris d'un poids différent (c'est ce que nous avons fait), ce tableau permet de trouver rapidement les chiffres correspondants.

gr.	21 gr.	22 gr.	23 gr.	24 gr.	25 gr.	26 gr.	27 gr.	28 gr.	29 gr.	30 gr.
005	0,000525	0,000550	0,000575	0,0006	0,000625	0,000650	0,000675	0,0007	0,000725	0,000750
01	0,00105	0,00110	0,00115	0,00120	0,00125	0,00130	0,00135	0,00140	0,00145	0,00150
02	0,0021	0,0022	0,0023	0,0024	0,0025	0,0026	0,0027	0,0028	0,0029	0,0030
03	0,00315	0,00330	0,00345	0,003	0,00375	0,0039	0,00405	0,0042	0,00435	0,0045
04	0,0042	0,0044	0,0046	0,0048	0,0050	0,0052	0,0054	0,0056	0,0058	0,0060
05	0,00525	0,00550	0,00575	0,006	0,00625	0,00650	0,00675	0,007	0,00725	0,00750
06	0,0063	0,0066	0,0069	0,0072	0,0075	0,0078	0,0081	0,0084	0,0087	0,0090
07	0,00735	0,0077	0,00805	0,00840	0,00875	0,0091	0,00945	0,0098	0,01015	0,01045
08	0,0084	0,0088	0,0092	0,0096	0,010	0,0104	0,0108	0,0112	0,0116	0,0120
09	0,00945	0,0099	0,01035	0,01080	0,01125	0,0117	0,01215	0,0125	0,01305	0,01350
1	0,0105	0,0110	0,0115	0,0120	0,0125	0,0130	0,0135	0,0140	0,0145	0,0150
15	0,01575	0,01650	0,01725	0,018	0,01875	0,01950	0,02025	0,02100	0,02175	0,0225
2	0,0210	0,022	0,023	0,024	0,025	0,026	0,027	0,028	0,029	0,030
25	0,02625	0,02750	0,02875	0,03	0,03125	0,03250	0,03375	0,035	0,03625	0,03750
30	0,0315	0,033	0,0345	0,036	0,0375	0,039	0,0405	0,042	0,0435	0,045
35	0,03675	0,0385	0,04025	0,042	0,04375	0,04550	0,04725	0,049	0,05075	0,05250
40	0,042	0,044	0,046	0,048	0,050	0,052	0,054	0,056	0,058	0,060
50	0,0525	0,055	0,0575	0,06	0,0625	0,065	0,0675	0,07	0,0725	0,075
60	0,063	0,066	0,069	0,072	0,075	0,078	0,081	0,084	0,087	0,090

Depuis la publication de ce travail, un certain nombre d'acides ont été étudiés dans notre laboratoire (1) sur lesquels on trouvera ci-après quelques indications (résultats en partie inédits).

Acide phénylhydrazine-arsinique.

D.M.T. = (souris de 20 gr.) environ 0,007
D.M.C. = 0,005

Acide phénylglycine-hydrazine-arsinique (préparé par M. Robert MEYER. Établ. Poulenc).

$AsO^3H^2.C^6H^4\text{-}N\text{-}CH^2CO^2H$
$\qquad\qquad\qquad\quad NH^2$

D.M.T. = 0,08
D.M.C. aucune action à 0,06 ou faible action peu durable.

Acide benzimidazolphénylarsinique.

$AsO^3H^2.C^6H^3 \langle {N \atop N} \rangle CH$

D.M.T. = 0,015-0,018
D.M.C. = 0,012

Chez la souris infectée, la dose de 0,010 est déjà toxique (souris choréique).
(L'acide diaminé correspondant est le moins toxique de tous les acides arsiniques.)

Acide acétyldiaminophénylarsinique.

$AsO^3H^2.C^6H^3 — (NH^2)\ (NHCO.CH^3)$
1 3 4

D.M.T. = 0,045 (choréique)
0,020 (choréique légèrement)
D.M.C. = 0,008
0,002 avec rechutes

Le rapport C/T est ici très favorable, mais l'action curative est inconstante.

La série suivante est intéressante car on voit combien l'introduction d'un noyau benzénique supplémentaire augmente la toxicité.

Acide diphénylarsinique (BAUER et ADAM, Elisabeth HAL)

$C^6H^5.C^6H^4.AsO^3H^2$
1 4
D.M.T. = 0,0003-0,0004
D.M.C. nulle

$C^6H^4.C^6H^5.AsO^3H^2$
1 2
D.M.T. = 0,0000625
D.M.C. nulle

On notera l'augmentation de la toxicité due au simple changement de la position du phényl.

(1) Par Madame de Trévise et Madame Tréfouel.

Acide diphényldiarsinique.

$$AsO^3H^2.C^6H^4.C^6H^4.AsO^3H^2$$

D.M.T. = 0,012-0,015

D.M.C. = 0,015 (rechutes)

L'addition d'une deuxième fonction acide arsinique diminue la toxicité dans des proportions remarquables.

Acide aminodiphénylarsinique (ADAM et BAUER).

$$\underset{1}{AsO^3H^2.C^6H^4.}\ \underset{4}{C^6H^4.NH^2}$$

D.M.T. = 0,0005

Acide acétylaminodiphénylarsinique (correspondant à l'arsacétine).

D.M.T. = 0,00008

D.M.C. nulle

Acides benzylphénylarsiniques.

$$C^6H^5.\underset{1}{CH^2.{}^6CH^4}.\underset{3}{AsO^3H^2}$$

D.M.T. = 0,00006

D.M.C. sans action, même à une dose supérieure à la dose toxique.

$$C^6H^5.\underset{1}{CH^2.C^6H^4}.\underset{4}{AsO^3H^2}$$

D.M.T. = 0,00025, meurt le troisième jour.
0,0005, meurt le deuxième jour.
0,001, meurt le lendemain.

D.M.C. = 0,002, fait disparaître les trypanosomes, mais la souris meurt intoxiquée.

Méthyluréthane de l'acide oxyaminophénylarsinique, 1, 3, 4.

D.M.T. = 0,008

D.M.C. = 0,010 (rechutes)

Produit très nocif pour les nerfs (souris danseuses).

Anhydride de l'hydroxyphénylglycine-arsinique.

$$AsO^3H^2.C^6H^3\begin{cases} NH - CH^2 \\ \qquad\quad | \\ O \;\; - CO \end{cases}$$

D.M.T. = 0,035, sans action curative

Acétyllactyloxyaminophénylarsinique.

$$AsO^3H^2.\underset{\substack{|\\ OH}}{C^6H^4}.NH.CO.\underset{\substack{|\\ OCOCH^3}}{CH} - CH^3$$

D.M.T. = 0,040, mais choréique à 0,020

D.M.C. = 0,010

Ce produit agit un peu comme le dérivé formylé de l'acide oxyaminophénylarsinique, il a une action sur les nerfs (déjà à petite dose), mais il agit sur les trypanosomes. Le C/T est plus ou moins favorable selon qu'on prend comme dose maxima tolérée celle qui est juste au-dessous de la dose mortelle ou celle qui provoque des troubles nerveux.

Acide acétophénone-arsinique.

$$AsO^3H^2.C^6H^4.CO.CH^3$$
1 4

D.M.T. = 0,008
0,005 (troubles nerveux accentués)
D.M.C. = 0,002

Cet acide est intéressant parce qu'il agit en somme d'une manière assez accentuée sur les trypanosomes, bien qu'il ne contienne pas de fonction aminée ni de fonction phénolique. Ce groupe $COCH^3$ doit donc être considéré comme ayant une influence favorable. Cet acide paraît être à la base du produit *Albert* 102.

Phénylhydrazone de l'acide acétophénone-arsinique.

D.M.T. = 0,0005
D.M.C. = 0,0005

La disparition de la fonction cétonique a pour effet une augmentation notable de l'action toxique.

Les acides dont il va être question ci-dessous font partie de recherches amorcées par nous et complétées par Harold King et W.-O. Murch. Il s'agit de dérivés aminobenzoïques préparés en vue d'établir entre les arsenicaux et le 205 Bayer quelques termes de comparaison (souris de 20 gr. Infection : *Tr. equiperdum*).

Acides nitrobenzoylaminophénylarsiniques.

1-2	D.M.T. = 0,012	D.M.C. = 0
1-3	D.M.T. = 0,012	D.M.C. = 0
1-4	D.M.T. = 0,003	D.M.C. = 0

Acides aminobenzoylaminophénylarsiniques.

1-2	D.M.T. = 0,01	D.M.C. = 0,008
1-3	D.M.T. = 0,012	D.M.C. = 0,0036
1-4	D.M.T. = 0,0025	D.M.C. = 0,0018

La toxicité n'augmente pas, mais l'action curative apparaît.

Acide benzotriazone-phénylarsinique.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} N=N \\ CO \end{matrix}\right\rangle N.C^6H^4.AsO^3H^2.$$

D.M.T. = 0,025
D.M.C. = 0

Acides nitrobenzoylaminobenzoylaminophénylarsiniques.

$$NO^2.C^6H^4.CO.NH.C^6H^4CONH.C^6H^4.AsO^3H^2$$
1 2 1 3 1 4

1-2 ; 1-3 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,006
1-3 ; 1-3 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,002
1-4 ; 1-3 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,0008
1-2 ; 1-2 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,008
1-3 ; 1-2 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,002
1-4 ; 1-2 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,002

Acides aminobenzoylaminobenzoylaminophénylarsiniques.

1-2 ; 1-3 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,008	
1-3 ; 1-3 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,002	
1-4 ; 1-3 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,005	D.M.C. = 0,0035
1-2 ; 1-2 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,002	
1-3 ; 1-2 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,002	
1-4 ; 1-2 ; 1-4. . . .	D.M.T. = 0,0012	

Urée du complexe 1-4, 1-3 — NH — CO — NH. (sans action curative).

Avant de donner les conclusions générales que suggèrent tous les chiffres qui viennent d'être fournis, nous allons résumer quelques recherches qui ont porté à la fois sur les trois formes de l'arsenic, et auxquelles nous trouvons préférable de laisser leur unité.

Nous avons fait allusion, un peu plus haut, à un travail de Voegtlin (Voegtlin et Schmith. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, (1920, p. 453 et 475).

Ce travail est intéressant en ce sens qu'il montre la tendance actuelle qui règne en Amérique à établir, dans les recherches chimiques et biologiques, ce qu'on appelle des « standards ». Il paraît évident que le but principal des Congrès devrait justement tendre à préciser les méthodes types qui seraient utilisées par tous. Le coefficient chimiothérapeutique, par exemple : C/T, tel qu'il a été défini par Ehrlich, où C = dose curative et T = dose maxima tolérée, fournit un chiffre fractionnaire ; il est évidemment plus logique d'exprimer la valeur chimiothérapeutique d'un médicament par un chiffre entier et d'inverser la fraction. C'est ce que l'on tend à faire maintenant. L'index chimiothérapeutique est le rapport de la dose maxima tolérée, D.M.T., ou *T*, à la dose minima curative, D.M.C, ou *C*.

Pour les essais sur les animaux, on devrait se mettre d'accord sur les races de trypanosomes ou de parasites, sur la manière de faire l'injection, sur le moment où l'on doit faire cette injection, etc. Voegtlin par exemple, compte le nombre de trypanosomes par mm³. de sang ; dans notre laboratoire, nous avons l'habitude de compter le nombre de trypanosomes par champ de microscope en prenant une moyenne ; on pourrait également prendre le rapport entre le nombre de T. et le nombre de globules rouges.

Quoi qu'il en soit, d'après Voegtlin, il y a de très grandes différences dans les résultats thérapeutiques suivant qu'on s'adresse à des animaux très infectés ou qu'on institue le traitement dès le début. Il ne traite que les animaux qui contiennent de 100.000 à 300.000 T. par mm³. Nous devons avouer que dans notre laboratoire, nous n'avons jamais trouvé de différences bien grandes. Du reste, Voegtlin lui-même dit, à une autre place, que les infections très sévères sont plus rapidement influencées par le médicament.

Enfin, Voegtlin est tenté de considérer comme dose curative celle qui fait disparaître les T. du sang sans s'occuper des rechutes. Tout le monde sait, en effet, que les rechutes peuvent se produire au bout d'un temps quelquefois très long, de trois à six semaines, et que pendant l'intervalle on ne trouve pas un seul parasite dans le sang. Rien n'empêche de prendre comme dose curative celle qu'indique Voegtlin, mais encore faudrait-il que tout le monde se mît d'accord.

Le travail de Voegtlin sur l'arsenic est précédé d'une étude sur les dérivés antimoniés. Il nous semble difficile de séparer ces deux travaux, bien que nous n'ayons pas l'intention de traiter dans ce rapport la question des dérivés antimoniés qui n'est pas encore au point (nous donnerons simplement quelques indications bibliographiques qui permettront de se reporter aux principaux mémoires originaux).

Les essais de Voegtlin ont été faits sur les rats infectés par le *T. equiperdum.* Un rat ayant de 600.000 à 800.000 parasites par mm³. de sang est saigné sans aucune précaution spéciale dans 1 cm³5 à 2 cm³ d'une solution saline contenant 1 % de citrate de sodium. La suspension est alors injectée dans le péritoine du rat (0 cm³ 25 ; 0,5 par animal). Vingt-quatre heures

après l'injection on peut compter de 50.000 à 100.000 T. par mm^3. de sang et l'animal meurt généralement après trois jours.

Le dénombrement des parasites est fait par la méthode de Kolmer (*J. inf. Dis.* 1913, 27, 79). Pour cela on coupe le bout de la queue de l'animal ; on écarte la première goutte de sang et on prélève alors, avec une pipette spéciale, du sang jusqu'à la marque N° 5 et on l'étend jusqu'à la marque 101 à l'aide d'un liquide approprié. On agite la pipette pendant une minute pour obtenir une distribution homogène des parasites. La suspension est alors placée dans la chambre de Zeiss.

Le liquide utilisé par Kolmer sert surtout à laquer les globules rouges et à colorer les parasites; il a la composition suivante : formol, 2cm^3 ; acide acétique glacial, 2 cm^3 ; eau distillée, 96 cm^3 ; fuschsine phéniquée, 0 cm^3. 2. Ce liquide a donné de bons résultats à Voegtlin, mais il l'a abandonné plus tard à la suite de quelques inconvénients. Il propose la formule suivante :

Cristal violet, 20 mgr. ; eau, 200 cm^3 ; NaCl, 700 mgr. Dans quelques essais on ajoute un peu de formaline, 1 %.

On détermine ensuite la dose maxima tolérée des médicaments. La solution est injectée dans la veine saphène, le volume total du liquide ne dépassant pas 1cm^3 et la vitesse de l'injection étant de 1 cm^3 en cent secondes.

La M.L.D. (dose minimum toxique) est celle qui tue la majorité des animaux. La M.T.D. (dose maxima tolérée) est celle qui laisse survivre la majorité des animaux. La M.E.D. est la dose effective minima.

Voici comme exemple un tableau qui indique les M.L.D., M.T.D. et M.E.D. de quatre dérivés antimoniés.

Tableau I

Les chiffres expriment en centimètres cubes la quantité de solution, par kilo d'animal, contenant 1/100 d'équivalent d'antimoine.

	M.L.D.	M.T.D.	M.E.D.
Lactate d'antimoine	10	7.5	2
Émétique d'antimoine et de potassium	15	10	4
Tartrate potassico-antimonique (1)	400	250	nulle
Thioglycolate d'antimoine	500 (?)		75

La rapidité d'action dépend beaucoup du produit. Il est impossible d'établir un standard pour l'intervalle entre le moment de l'injection et celui où la disparition des T. est acquise. On sait qu'en général les dérivés antimoniés agissent très rapidement.

Conne nous l'avons déjà dit, Voegtlin prend comme terme de l'action celui à partir de laquelle il n'y a plus de T. dans le sang.

On trouvera dans le travail un certain nombre de considérations très intéressantes sur ce que Voegtlin appelle les « doses sous-effectives », sur l'emploi des doses fractionnées, etc.

La technique décrite dans le travail sur les antimoniés a été employée par Voegtlin dans son étude sur les dérivés arsenicaux, qui a porté, nous le répétons, sur les trois groupes de dérivés : acides, oxydes, arsénoïques.

Les résultats sont donnés dans les tableaux suivants :

---

(1) Obtenu par oxydation de l'émétique d'antimoine.

Tableau 2

Toxicité des dérivés arsenicaux exprimée en centimètres cubes, par kilo d'animal, d'une solution contenant 1/100 d'équivalent d'arsenic (1).

Sel de soude de	M.L.D.	M.T.D.
Acide phénylglycine-arsinique	750	500
Acide N-phénylglycinamide-arsinique	750	500
Arsacétine	750	500
Acide oxyaminophénylarsinique	225	150
Acide arsanilique	150	100
Acide arsénique	50	35
Néoarsphénamine	100	75
Arsénophénylglycine	75	45
Arsphénamine	75	45
Acide arsénieux	7	5
Oxyde phénylarsinique	3.75	2.25
Oxyde oxyaminophénylarsinique (oxyde d'arsine)	10	7.5

Tableau 3

Dose minimum mortelle et dose minimum effective, évaluées comme dans le *Tableau* 2.

	Sel de soude :	M. . .	M. . .	M.L.D. / —
R.As(OH)(=O)(OH)	A. phénylglycine-arsinique	750	375	2
	A. phénylglycine-amide-arsinique	750	75	10
	Arsacétine	750	37.5	20
	A. oxyaminophénylarsinique	225	37.5	6
	A. arsanilique	150	37.5	4
	A. arsénique	50	37.5	1
R.As = As R	Néoarsphénamine	100	3	33
	Arsénophénylglycine	75	4.5	16
	Arsphénamine	75	2	37
R.As = O	A. arsénieux	7	7	1
	Oxyde phénylarsinique	3 75	0.75	5
	Oxyde oxyaminophénylarsinique (oxyde d'arsine)	10	0.75	13

Le travail contient encore des considérations très intéressantes sur les races résistantes, sur la durée d'action des médicaments, etc.

Nous signalerons un certain nombre d'autres travaux auxquels on peut se reporter très utilement, en particulier une étude sur la biologie des dérivés arsiniques, de Sieburg, qui porte principalement sur la comparaison entre les trois sortes de dérivés arsiniques dans les séries suivantes : acides phényl-, oxyphényl-, aminophényl-, phénylglycine-arsiniques ; dérivés amino-oxyphénylarsiniques, benzarsiniques, aminobenzarsiniques.

Un chapitre est consacré aux théories sur le mécanisme de l'action des arsenicaux. Une importante bibliographie accompagne ce travail et on en retrouvera la plus grande partie dans ce rapport, à l'article « Arsenic ».

(1) Par conséquent, tous les équivalents sont faits en arsenic et non pas en poids de substance ; c'est encore là un point qui peut être discuté et sur lequel nous reviendrons à la fin du rapport.

Un chapitre fort important dans le domaine de l'arsenic est relatif à l'action de certains composés arsenicaux sur le nerf optique. EHRLICH avait attribué les lésions nerveuses exclusivement à l'action des dérivés pentavalents de l'arsenic et, comme nous l'avons vu, c'est une des raisons qui devaient, d'après lui, faire rejeter l'emploi des acides arsiniques. Il s'agit ici, au premier chef, de relations étroites entre la constitution chimique et une action physiologique. Si, à proprement parler, cette action physiologique n'est pas bienfaisante, elle n'en est pas moins très étroitement liée à la chimiothérapie.

Nous avons pensé, avec EHRLICH, que, puisqu'il n'était pas possible de faire des essais directs sur l'homme, il fallait tenir compte dans une très grande mesure des effets physiologiques observés sur les animaux et que, par exemple, entre deux produits dont l'action thérapeutique était absolument identique, il ne fallait pas choisir d'une façon délibérée celui des deux qui paraissait le plus nocif pour certaines fonctions de l'organisme.

Déjà dans notre travail sur les dérivés arsenicaux pentavalents, nous avions noté que plusieurs dérivés de cette série n'avaient pas d'action apparente sur le système nerveux des animaux de laboratoire. Chez les souris, les phénomènes nerveux sont très visibles ; ils se manifestent par des troubles choréiques, tremblements de la tête et de tout le corps, phénomènes giratoires, etc.

L'action sur le nerf optique, qui avait été observée dès le début des essais cliniques avec l'atoxyl, est assez difficile à mettre en évidence sur les petits animaux. Toutefois YOUNG et LOEVENHART ont essayé de déterminer expérimentalement la prédilection de composés arsenicaux pour le nerf optique et de voir quels sont les principaux facteurs constitutionnels de cette action. En un mot, ils ont voulu établir d'une façon précise quelles sont les relations essentielles entre la constitution d'un groupe déterminé de médicaments arsenicaux et la propriété qu'ils possédent de provoquer des modifications anatomiques du nerf optique.

Nous n'insisterons pas sur les détails, nous dirons seulement qu'ils ont opéré sur des chats et des lapins. Voici les substances qu'ils ont essayées :

1. Arsénite de soude ;
2. Arséniate de soude ;
3. Phénylarsinate de soude ;
4. Arsénophénylglycine ;
5. Atoxyl ;
6. Arsacétine ;
7. Acide phénylglycine-arsinique ;
8. Tryparsamide ;
9. Béta-méthyle-uréide de l'acide phénylglycine-arsinique ;
10. Acide 3-4-diaminophénylarsinique ;
11. Acide 3-4-digluconyl-3-4-diaminophénylarsinique ;
12. 606 ;
13. Néo-606 ;
14. Acide arsanilique ;
15. Acide 3-amino-4-méthylphénylarsinique ;
16. Acide 3-glycinamide-4-phénylphénylarsinique ;
17. Acide 3-amino-4-hydroxyphénylarsinique ;
18. Arséno-o-aminophénylacétate de sodium ;
19. Acide o-aminophénylacétate de sodium arsinique.

Voici les doses toxiques des produits essayés (par kilo de lapin) à partir du phénylarsinate inclusivement (Nº 3).

3. 0 gr. 070	9. 1 gr. 500	15. 0 gr. 100
4. 0 gr. 100	10. 1 gr. 600	16. 0 gr. 200
5. 0 gr. 100	11. 2 gr.	17. 0 gr. 100
6. 0 gr. 300	12. 1 gr. 150	18. 0 gr. 50
7. 0 gr. 250	13. 1 gr. 225	19. 0 gr. 200
8. 1 gr. 250	14. 1 gr. 75	

La conclusion du travail est la suivante. La valence de l'arsenic n'est pas le facteur le plus important dans la formation des lésions optiques ; toutefois, cette valence joue un rôle et peut augmenter l'action d'une substance déterminée, ainsi qu'on peut le voir en comparant les effets de l'acide phénylglycine arsinique et ceux de l'arsénophénylglycine, cette dernière étant beaucoup moins nocive pour les yeux que la première.

Le facteur le plus important, d'après les auteurs, c'est la présence d'une fonction aminée dans la position para relativement à l'arsenic.

205. Bayer ou Germanine (309).

Le plus remarquable travail, celui qui permettrait peut-être mieux que tout autre d'établir quelques relations entre l'action thérapeutique et la constitution chimique, est certainement celui qui a été fait dans les laboratoires des Farbenfabriken vorm. Bayer. Malheureusement, rien n'a été publié sur ces recherches et on doit se contenter de la modeste contribution que nous y avons apportée (E. Fourneau, M. et Mme Tréfouel, Jean Vallée). On sait qu'elle nous a conduit à établir la véritable constitution du 205 Bayer ; nous en donnons ici les principales étapes.

Vers la fin de l'année 1920, on entendit parler, pour la première fois, sous le nom de « 205 Bayer », d'un nouveau médicament trypanocide.

Les premières publications montrèrent qu'il s'agissait d'une substance douée d'un pouvoir trypanocide exceptionnel : alors que dans la série de l'arsenic on arrivait péniblement à atteindre des rapports chimiothérapeutiques C/T = 1/10 (C = dose curative ; T = dose tolérée), on parlait, dans le cas de 205, de rapports tout à fait invraisemblables de 1/150 à 1/200. Sur des souris on observait quelquefois des guérisons avec des doses de 1/32 de milligramme. Malgré le mystère qui entourait le 205, peut-être même à cause de ce mystére, il attira rapidement l'attention de tous les spécialistes des maladies tropicales et, autour de lui, se développa bientôt une atmosphère d'intense curiosité.

Que peut-on savoir de la nature chimique de cette mystérieuse substance ? En parcourant la liste des brevets depuis l'année 1912, l'attention est attirée sur toute une série de corps découverts dans les laboratoires des Farbenfabriken Bayer. Ce sont des urées complexes, provenant de certaines amides des principaux acides aminonaphtalène-sulfoniques. Or, dans le premier de ces brevets, il est dit que les substances décrites agissent sur les trypanosomes. Les propriétés physiques et chimiques du 205, son origine même, le fait qu'il ne contenait aucun des corps connus jusqu'ici comme formant la base des médicaments trypanocides, conduisaient tout naturellement à soupçonner sa parenté avec les urées décrites dans les brevets. Des formules ont été publiées, en particulier par Karrer, mais elles ne pouvaient avoir d'autre intérêt que de donner une image plus ou moins précise de la constitution du 205 ; dans tous les cas, elles faisaient apparaître, même aux yeux des personnes peu familiarisées avec la chimie, la grande complexité de la molécule et le nombre pour ainsi dire infini de substances qui pouvaient en dériver par les transformations même les plus simples. Voici, par exemple, une des formules possibles :

OH NH—CO NH
CO
NaSO³ SO³Na
NH
NH CO—NH OH
OC
CO
NaSO³ SO³Na.
NH

On voit qu'elle est constituée de la manière suivante : l'aminonaphtoldisulfonate de sodium est lié par sa fonction aminée à un reste d'acide aminobenzoïque (1) ; au complexe ainsi formé est combiné un autre radical aminobenzoïque, puis, sur le tout, on fait agir le phosgène qui crée une fonction urée. On peut faire varier la nature de l'acide naphtalène sulfonique, s'adresser par exemple à des acides aminonaphtalène-di-, tri- et même tétra-sulfoniques, à des acides diamino- et amino-naphtolsulfoniques, etc... Naturellement, les positions respectives de toutes les fonctions sont susceptibles d'être modifiées. Rien que pour cette première partie de la molécule, il existe plus d'une centaine de dérivés simples. Les acides naphtylaminosulfoniques s'unissent facilement aux chlorures d'acides nitrés les plus divers : nitrobenzoïques (ortho, para, méta), nitrotoluiques, nitrobenzènesulfoniques, nitrosalicyliques, etc. ; ici aussi les positions respectives des fonctions sont interchangeables ; le nombre des chlorures d'acides nitrés possibles est infini. Après la réduction de la fonction nitrée, rien n'est plus simple que de faire agir sur les complexes amino-arylaminonaphtalènesulfoniques obtenus d'autres chlorures nitrés identiques ou différents du premier ; si ces chlorures sont différents, il est possible d'inverser l'ordre de leur action : faire agir d'abord le second, puis le premier, etc.... Enfin, on peut réunir par le phosgène deux groupements identiques ou différents.

On voit que le nombre de substances de cette famille est immense et il est accru par le fait que non seulement le phosgène se prête aux condensations, mais encore le sulfure de carbone, qui fournit des thiourées, etc. Les chances de découvrir la véritable formule du 205 étaient donc bien faibles, et il semblait tout aussi malaisé d'arriver à établir cette constitution que celle d'une albumine, d'autant plus que la quasi-impossibilité de se procurer du produit rendait la solution du problème encore plus ardue. Du reste, en supposant même que l'hydrolyse de cette grande molécule donnât les éléments essentiels de sa constitution, l'ordre dans lequel les condensations étaient faites restait très difficile à déterminer. Il n'est donc pas surprenant que, jusqu'ici, la formule du 205 soit restée secrète.

Après de longs tâtonnements, nous avons réussi à obtenir une substance que nous croyons identique au 205 Bayer.

État actuel de la question. — Recherches de laboratoire.

Avant de parler de nos propres recherches, il nous semble utile de donner un aperçu de ce qui a été fait jusqu'ici de plus essentiel sur le 205 Bayer, car nous sommes persuadés qu'il s'agit d'une découverte très importante qui ouvre des horizons nouveaux et même insoupçonnés.

(1) On doit reconnaître qu'elle fait autant d'honneur aux chimistes qui l'ont réalisée qu'aux industriels qui ont soutenu et encouragé des recherches aussi longues et aussi intenses.

Le 205 BAYER a été trouvé grâce à un travail systématique dû à la collaboration de plusieurs chimistes : les docteurs KOTHE, DRESSEL et OSSENBECK, sous la direction de HEYMANN, assisté de ROHL.

C'est une poudre légère, impalpable, faiblement teintée en rose chair, très facilement soluble dans l'eau. La solution peut être stérilisée. Son goût est légèrement astringent. On peut l'injecter sous la peau sans déterminer d'accident local.

HANDEL et JOETTEN ont été les premiers expérimentateurs du 205 (Août 1920). Ils concluent de leurs recherches que le médicament a une action très marquée sur les trypanosomiases de laboratoire ; il les guérit rapidement quand l'infection est due aux *T. Brucei, equiperdum, equinum, congolense, rhodesiense.* Une souris de 20 gr. supporte facilement 0 gr. 01 et tolère parfois jusqu'à 0 gr. 018. Chez le rat, la dose toxique est de 0 gr. 08 à 0 gr. 10 ; chez le cobaye, de 0 gr. 40 par kilogramme ; chez le lapin, de 0 gr. 50 par kilogramme dans les veines. La dose curative, pour le cobaye, est de 0 gr. 02, et de 0 gr. 025 chez le lapin. Ils donnent comme coefficient chimiothérapeutique le rapport 1/60.

En Septembre 1920, MAYER essaya ce produit sur une chèvre par la voie stomacale. Il administra à cet animal une dose de 50 gr. dans une période d'environ onze jours : la chèvre fut guérie.

Ses recherches sur les souris montrent que l'on observe des guérisons avec 0 gr. 00006, la dose toxique étant 0 gr. 01.

D'après BRUMPT et LAVIER, le 205 agit bien dans le cas du *T. venezuelense,* mais pas sur les piroplasmoses ni sur l'anaplasmose bovine ou le *T. Cruzi.*

HANDEL et JOETTEN font les mêmes constatations négatives avec le *T. Lewisi,* et MAYER et ZEISS avec le *T. Cruzi.*

PROSCHOLDT, MIESSNER et SCHRAPE n'observent pas non plus la moindre action sur les piroplasmoses.

Dans un cas de kala azar très avancé, le 205 a été essayé par MOLLOW ; mais on ne peut tirer aucune conclusion de cette tentative, car, après l'injection de 0 gr. 25, le malade mourut subitement.

BRUMPT et LAVIER notent enfin l'action préventive sur les infections à *T.* : une injection de 0 gr. 001 empêche l'infection au troisième jour *(T. Brucei)* au dix-huitième jour *(T. venezuelense),* au seizième jour *(T. Brucei).*

Tous les essais s'accordent à montrer que le médicament reste longtemps dans l'organisme. MAYER et ZEISS, après avoir traité un lapin par du 205 à la dose de 0 gr. 40 par kilogramme, prirent son sang à intervalles déterminés, et en essayèrent le sérum sur les *T. Brucei, equinum, equiperdum,* etc. Plus la prise de sérum est rapprochée de l'injection, plus grande naturellement est son activité. Il a été possible de guérir des rats atteints de caderas, de dourine, de nagana avec du sérum prélevé cinquante et un jours après l'introduction du médicament.

Plus tard, MAYER et MENK ont décelé des substances trypanocides dans l'urine de personnes ayant pris du 205, cinq jours encore après son administration. MIESSNER et BERGE ont publié cette observation très importante, relatée par MAYER, que des souris guéries ne peuvent pas être réinfectées pendant deux ou trois mois. En outre, MAYER et ZEISS ont vu que le 205 exerce une action prophylactique chez les chèvres et les chiens ; chez la chèvre, la substance est surtout excrétée par le lait.

WENYON, à la suite d'une série d'expériences sur la souris infectée de *T. equiperdum,* montra que le médicament est très spécifique. A la dose de 0 gr. 005 par kilogramme de souris, il amène la disparition permanente des trypanosomes. D'autre part, on peut facilement injecter 0 gr. 50 par kilogramme. En général, le rapport C/T = 1/60 à 1/100.

L'action du médicament n'est pas immédiate et les trypanosomes ne disparaissent que dans les quarante-huit heures. On sait que, dans le cas de l'arsenic, et surtout de l'antimoine, la destruction des parasites est très rapide.

Notons encore quelques recherches biochimiques. STEPPUHN, ZEISS et BRYCHONENKO ont vu que le 205 rend le sang incoagulable ; de très petites doses diminuent la coagulabilité et, avec des doses moyennes (0 gr. 30 par kilogramme dans les veines), l'action dure plusieurs heures ; en même temps, la température augmente et dépasse la normale de 3°. On note une forte accumulation du médicament : une deuxième injection d'une dose non encore toxique (0 gr. 60 pour un lapin), deux jours après la première, fait baisser énormément la température (40°8—33°). La somme des deux doses agit bien plus fortement qu'une quantité double injectée en une seule fois.

La stérilisation du 205 ne l'altère pas. La propriété qu'il possède de protéger l'albumine du sang a conduit les auteurs à l'essayer sur les albumines. Ils remarquent que le sérum additionné de ce médicament devient incoagulable par la cha'eur ; de même, dans le plasma additionné de 205 et chauffé à 53°, il ne se fait pas de fibrinogène. Pour chaque espèce d'albumine, il faut des quantités variables de produit. Enfin, si l'on ajoute du 205 à une solution très étendue de gélatine, une trace d'acide donne un précipité volumineux : la réaction est encore nette avec 1/50.000 de 205. Cette influence sur l'albumine est tellement forte, qu'une solution de sérum mélangée avec le Bayer ne précipite plus par le tanin ni par le sublimé.

Quelques-unes de ces propriétés permettent de prévoir plusieurs utilisations du 205 : dans la transfusion du sang et en bactériologie (emploi de l'albumine rendue incoagulable).

SHIGEMOTO SEI a fait porter ses essais sur le sang des lapins. Il a noté : une diminution des hématies et de l'hémoglobine qui atteint son maximum après quelques jours, l'apparition de globules rouges nucléés. Il n'a pas observé d'influence sur le nombre des leucocytes, mais les polynucléaires sont fortement touchés.

RUPPERT confirme les modifications du quotient chimiothérapeutique suivant l'espèce animale. Alors qu'il suffit parfois de 1/400 de la dose mortelle pour guérir une souris, le rapport n'est plus que de 1/10 pour le lapin ; quant au cheval, la dose toxique est 25 fois plus grande que pour le lapin (par kilogramme d'animal). *A priori*, par conséquent, le C/T pour le cheval doit être bien inférieur à ce qu'il est pour le lapin.

A la suite de ces essais, RUPPERT a institué des expériences sur le cheval infecté de caderas. Sur les grands animaux, la difficulté de traitement vient de ce que des doses insuffisantes peuvent provoquer un état d'immunité instable : l'animal paraît guéri, on ne trouve plus de T. dans son sang, cependant un travail prolongé fait apparaître les parasites. Les essais sur le cheval ont été faits par RUPPERT dans deux directions : 1° il a voulu préciser la durée de l'action du 205 sur un animal infecté plus ou moins longtemps après l'injection : c'est ainsi qu'avec des doses de 0 gr. 75 par 50 kilogrammes, le cheval a été protégé pendant respectivement quinze, cinquante, trente-quatre jours ; 2° il a ensuite déterminé la dose curative chez le cheval infecté et il a vu qu'il suffisait de 0 gr. 50 par 50 kilogrammes, pour obtenir la guérison définitive (la dose toxique étant de 1 gramme par 50 kilogrammes).

A la suite de MAYER et HALBERHAHN, *Shigemoto Sei* a recherché le 205 dans les organes. Un cobaye reçoit 0 gr. 10 du médicament le 30 Novembre, puis encore 0 gr. 10 le 4 Décembre ; il est sacrifié le 5 Décembre par égorgement et on met le sang à part. Les extraits d'organe sont presque tous actifs ; ceux du rein font disparaître complètement les *T.*, parfois définitivement ; avec les capsules surrénales, disparition temporaire ainsi qu'avec le foie ; la rate et le cerveau sont inactifs. Longtemps après le traitement par le 205, l'action des extraits est encore manifeste.

La nocivité du 205 *in vitro* pour les *T.*, étudiée par SCHUCKMANN, n'est pas très forte. HESSELBACH fait la même observation sur le *T. equiperdum* ; il a examiné, en outre, le sang de cobayes traités par 0 gr. 02 dans le péritoine ; après une demi-heure les parasites sont encore mobiles ; ils semblent plus gros que les parasites normaux, le noyau est moins coloré, les contours sont moins nets, le blépharoblaste est souvent en voie de diffusion et sa vacuole est très volumineuse. Après cinq heures le nombre de parasites commence à diminuer.

Recherches personnelles.

Nous avons pris comme point de départ une des nombreuses substances décrites dans les brevets Bayer, provenant de ce qu'on appelle l'acide H ou acide aminonaphtoldisulfonique 1-8-3-6. Puis, nous avons étendu les recherches à d'autres acides naphtylaminosulfoniques. Pour éviter de les reproduire chaque fois, nous donnons ci-dessous les formules développées des trois principaux acides utilisés par nous :

OH NH²
SO³H SO³H Acide H

SO³H NH²
SO³H
SO³H que nous désignerons par la lettre B.

SO³H NH²
SO³H SO³H Acide K(1)

Les recherches sur les dérivés arsenicaux nous ayant montré que les dérivés para-aminobenzoylés de l'atoxyl étaient plus actifs que les dérivés méta, les premiers essais de condensation ont porté sur l'acide para que nous avons d'abord copulé avec l'acide H ; puis, sur la substance obtenue, nous avons fait agir une nouvelle molécule de l'acide para-aminé. Enfin, tous ces complexes ont été condensés avec le phosgène (2) :

Acide H.CO NH.CO NH
.CO.NH CO.NH CO
Acide H.

Voici le résultat de l'essai sur les souris (tous nos poids sont calculés avec des souris de 20 gr.). Toxicité environ 0 gr. 012. Avec 0 gr. 0025, on n'observe pas d'action curative (nagana) ; avec 0 gr. 010, c'est-à-dire avec une dose très voisine de celle qui est toxique, on note que les trypanosomes continuent à augmenter le premier jour, puis diminuent et, le quatrième jour, la souris est débarrassée de parasites ; le sixième jour, rechute et le neuvième jour, mort. Nous avons alors essayé le dérivé de l'acide m-aminobenzoïque :

OH NH. CO
SO³Na SO³Na NH
(Acide H) CO
NH CO.NH. CO.NH OH
.CO.NH NaSO³ SO³Na.

D.M.T. = 0 gr. 012 environ (la souris est morte après l'injection de 0,015 et est tout à fait normale après 0,010).

Action curative : avec 0,0025, les *T.* continuent à augmenter pendant le premier jour ; le troisième jour, disparition des parasites ; le sixième jour, rechute ; le huitième jour, mort.

(1) Pour simplifier, nous désignons par la lettre K l'acide de Koch, le vrai acide K possède une tout autre constitution.

(2) Nous n'avons que peu de renseignements opératoires à fournir, car nous avons suivi au début les conditions de préparation exposées dans les brevets. Les détails de préparation paraîtront d'ailleurs à une autre place.

Avec 0,005, les *T.* augmentent le premier jour ; puis diminuent ; puis disparaissent : la souris est guérie.

On observe déjà, par conséquent, une différence très nette entre les acides méta- et para-aminobenzoïque ; mais, ces résultats nous ayant paru bien insuffisants, nous nous sommes adressés à l'acide amino-1-naphtalène-trisulfonique 3-6-8 que nous désignons par la lettre K

Pour étudier l'influence d'un seul noyau, nous avons copulé l'acide K avec l'acide m-aminobenzoïque ; puis, sur le complexe obtenu, nous avons fait agir le phosgène :

SO³Na NH.CO ⟨ ⟩ ⟨ ⟩ CO.NH SO³Na
NH—CO—NH
SO³Na SO³Na SO³Na SO³NA
(Acide K) (Acide K).

Des doses de 0,0005, 0,001, 0,005, 0,010 n'ont aucune action.

Nous avons alors opéré la condensation avec 2 mol. d'acide m-aminobenzoïque, de façon à obtenir le corps suivant :

Acide K. CO ⟨ ⟩ ⟨ ⟩ CO. Acide K.
NH.CO ⟨ ⟩ ⟨ ⟩ CO.NH
NH — CO — NH

Toxicité : 0,010, donne un peu de diarrhée pendant dix jours ; puis l'animal se rétablit, mais il meurt un mois après ; 0,012, un peu de diarrhée ; puis l'animal redevient normal ; 0,015, on observe également de la diarrhée pendant dix jours ; puis l'animal se rétablit et il meurt, comme dans le premier cas, un mois après.

Action curative : 0,0005, nulle. 0,001 débarrasse la souris de ses *T.* le troisième jour ; rechute, le sixième ; mort, le treizième. Il faut noter ici le grand retard dans l'évolution de la maladie après la rechute. 0,0025 : disparition des *T.* le deuxième jour ; rechute le sixième ; mort le dixième. 0,005 : guérison définitive. Rapport $\frac{C}{T} = \frac{1}{3}$.

Par conséquent, ici comme dans le cas de l'acide H, on observe une action très nette quand on met en œuvre l'acide m-aminobenzoïque. D'ailleurs, le cas suivant montre l'influence défavorable du reste p-aminé. En effet, la même condensation que la précédente, mais opérée avec cet acide, a fourni une substance tout à fait inactive, même à la dose de 0,010.

Acide K. CO ⟨ ⟩ NH CO ⟨ ⟩ NH
CO
NH ⟨ ⟩ CO.NH ⟨ ⟩ CO. Acide K.

Constatant une augmentation nette de l'activité thérapeutique, quand on passait d'une urée à un seul noyau aminobenzoylé à l'urée à deux noyaux, nous avons étudié l'influence de trois noyaux : les deux premiers en position para et le troisième en position méta :

Ac. K. Co ⟨ ⟩ NH.CO ⟨ ⟩ NH NH ⟨ ⟩ CO.NH ⟨ ⟩ CO Ac. K.
CO OC
NH-CO-NH

Ce produit n'agit pas sur le nagana expérimental.

Comme on le verra dans des exemples ultérieurs, l'introduct on d'un troisième noyau a toujours une action nettement défavorable. Cette constatation a restreint fort heureusement le champ de nos recherches.

Nous sommes alors revenus à deux noyaux, le premier étant l'acide amino en para, et le deuxième l'acide amino en méta :

Acide K. CO⟨ ⟩NH.CO   CO.NH⟨ ⟩CO Acide K.

NH — CO — NH

Ce produit n'est pas très toxique : les souris supportent 0,015.

Avec 0,0025 on peut prolonger la vie de la souris pendant trois jours sans que jamais les *T.* disparaissent. Avec 0,005 disparition temporaire des parasites, mais l'animal meurt cinq jours après l'injection.

Nous avons essayé ensuite la première condensation avec l'acide m-amino et la deuxième avec l'acide p-amino :

Ac. K. CO⟨ ⟩   ⟨ ⟩CO. Ac. K

NH.CO⟨ ⟩NH — CO — NH⟨ ⟩CO.NH

Ici encore, résultat négatif : aucune action à 0,010 alors que la souris ne supporte même pas 0,015.

Dans certains brevets Bayer on peut lire la description d'une substance préparée à l'aide d'acide méta-aminobenzènesulfonique. Nous avons alors essayé cet acide et nous l'avons condensé avec l'acide K ; sur le produit de copulation obtenu, nous avons fait agir successivement l'acide m-aminobenzoïque, puis le phosgène :

Acide K. SO^2.⟨ ⟩   ⟨ ⟩SO^2 Acide K.

NH.CO   OC.NH

NH — CO — NH

Cette substance est plus toxique que les autres : la souris ne supporte pas 0,010. Avec 0,012, elle meurt en cinq jours. Avec 0,015 elle meurt le lendemain.

Des doses inférieures à 0,005 n'ont pas d'influence notable sur la marche de l'infection. Avec 0,005 on observe une disparition temporaire des parasites, mais le sixième jour il se produit une rechute et l'animal meurt le neuvième. Enfin avec 0,010 les *T.* disparaissent, mais l'animal meurt intoxiqué.

L'adjonction d'une nouvelle molécule d'acide m-aminobenzoïque au corps précédent augmente légèrement son activité thérapeutique :

Ac. K — SO^2⟨ ⟩   ⟨ ⟩SO^2 — Ac. K

NH.CO⟨ ⟩   ⟨ ⟩CO.NH

NH.CO   OC.NH

NH NH

CO

Ici, par conséquent, et exceptionnellement, trois noyaux agissent mieux que deux, tout simplement parce que le complexe urée-m-aminobenzoylméta-aminobenzoïque est un support particulièrement parasitotrope.

Quoi qu'il en soit, cette substance est assez toxique. La souris ne supporte même pas 0,010 ; elle devient malade à partir du quatrième jour et meurt le onzième jour. Avec 0,015 elle meurt le lendemain.

La dose de 0,005 guérit définitivement l'animal, mais il est fort malade du septième au dixième jour.

Nous avons alors remplacé un des acides aminobenzoïques par l'acide méta-aminophénylacétique : l'échec a été complet :

Acide K. $CO.CH^2$ — ⬡ — NH.CO — ⬡ — NH.CO.NH — ⬡ — CO.NH — ⬡ — CH^2 CO Acide K.

Ce corps n'a aucune action même à la dose presque toxique de 0,010.

Ayant opéré à peu près toutes les substitutions possibles dans les séries simples, nous avons essayé de mettre en œuvre des acides méthylés dans le noyau, en particulier l'acide p-méthyl-m-aminobenzoïque :

Acide K. CO — ⬡ — CH^3 ; CH.CO — ⬡(CH^3) — NH—CO—NH — ⬡(CH^3) — OC.NH ; CH^3 — ⬡ — CO. Acide K.

Cette substance est peu toxique et la souris en supporte facilement 0,015, mais elle n'est pas très active : en effet, 0,005 ne peuvent prolonger la souris que pendant trente-six heures environ.

Constatant, d'une part, que malgré la faible action curative de la molécule précédente la toxicité semblait diminuer par l'introduction du groupe méthyl, et ayant à plusieurs reprises, d'autre part, noté comme une sorte de spécificité du complexe urée-acide méta-aminé, nous avons d'abord condensé l'acide K avec l'acide m-aminotoluique, puis le produit obtenu, avec l'acide m-aminobenzoïque :

Acide K. CO — ⬡ — CH^3 ; NH.OC — ⬡ — NH—CO—NH — ⬡ — CO.NH ; CH^3 — ⬡ — CO.Acide K.

Cette urée est beaucoup plus active que les précédentes. La toxicité varie entre 0,010 et 0,012.

Avec 1/32 de milligramme et 1/16 de milligramme, qui sont des doses déjà très actives quand il s'agit du 205, on n'observe pas d'action, mais avec 1/4 de milligramme la diminution des *T.* est très accentuée le lendemain, et quarante-huit heures après les parasites ont disparu ; la souris reste trois jours à 0, mais elle meurt de rechute. Avec 1/2 milligramme, il y a encore quelques parasites après quarante-huit heures (environ 1 pour 50 champs) et l'animal reste trois jours à 0 ; le cinquième jour on observe une rechute ; le sixième les *T.* ont de nouveau disparu, et enfin le neuvième jour, la souris meurt accidentellement et sans parasites. Chez une deuxième souris, l'infection suit une marche à peu près analogue ; après disparition temporaire des *T.*, on observe une rechute le sixième jour, puis de nouveau disparition des *T.*, et

le vingtième jour nouvelle rechute suivie de mort huit jours après. Une troisième souris est guérie pendant quatre jours, puis meurt de rechute. Une quatrième souris, après une légère rechute le troisième jour, est guérie pendant quatorze jours, puis rechute Avec 0,001, deux souris traitées voient disparaître leurs *T.* vingt-quatre heures après l'injection et sont guéries définitivement. Enfin une autre souris a rechuté le huitième jour et a mis ensuite dix jours pour mourir avec diminution des parasites vers le quatorzième jour. Rapport $\frac{C}{T} = \frac{1}{12}$.

Ces résultats sont déjà fort intéressants, mais ils sont loin de valoir ceux qu'on observe avec le 205. Ne voyant pas beaucoup de possibilité de les améliorer en partent de l'acide K, nous avons fait porter nos investigations sur un autre acide naphtalénique : l'acide l-amino-4-6-8-naptalènetrisulfonique, que nous désignerons par la lettre *B* et dont un dérivé est signalé dans l'Encyclopédie d'Ullmann comme ayant servi à Bayer pour ses substances trypanocides. L'acide B ne se trouve pas dans le commerce et nous avons dû le préparer, non sans difficultés.

Presque tout de suite, nous avons pu nous convaincre que ses dérivés étaient plus actifs que ceux de l'acide K. C'est ainsi que le produit de condensation de deux restes méta-amino-

SO^3Na NH.CO CH^3 — CH^3 CO.NH SO^3Na
SO^3Na NH — HN SO^3Na
CO — CO
SO^3Na NH—CO—NH SO^3Na
CH^3 — CH^3

toluiques avec l'acide B, est bien plus actif que le dérivé correspondant de l'acide K. Toutefois c'est une substance assez toxique, car la souris supporte à peine la dose de 0,01 ; avec 1/16 de milligramme, la mort des animaux infectés de nagana est retardée d'un jour ; avec 1/8 de milligramme, de deux jours ; avec 1/4 de milligramme de six à huit jours, avec seulement disparition complète de *T.* que pendant deux jours. Avec 1 milligramme, sur six souris traitées, deux sont guéries (dont une avec une légère rechute le sixième jour) et quatre ont eu des rechutes mortelles (deux le neuvième jour, une le dix-septième jour, une le trente-et-unième jour). Avec 0,0025, sur trois souris traitées, une est guérie définitivement, une rechute le neuvième jour, la dernière le seizième jour. Enfin, avec 0,005, deux souris traitées sont guéries.

Dans le cas de l'acide B, également, nous avons observé l'influence défavorable d'une troisième condensation.

Ainsi le dérivé :

Ac. B. CO CH^3 — CH^3 CO. Ac. B.
NH — NH
CO — CO
NH.CO CH^3 H^3C CO.NH
CH^3 NH—CO—NH CH^3

provenant de la condensation successive de trois restes para-méthyl-méta-aminés, n'agit pas, même à 0,005, alors que la dose toxique est voisine de 0,010.

Nous fîmes encore un essai de condensation avec trois noyaux, qui confirma d'une façon définitive l'influence néfaste d'une triple condensation ; l'acide :

Ac. B. CO⟨ ⟩CH^3 CH^3⟨ ⟩CO. Ac. B.
NH.CO⟨ ⟩CH^3 CH^3⟨ ⟩CO.NH
NH NH
| |
CO CO
NH.CO.NH

est toxique à la dose de 0,010 et il agit très faiblement à 0,005.

L'introduction d'une fonction phénolique dans l'acide aminobenzoïque n'a pas donné de résultat appréciable ; c'est ainsi que la substance :

Acide B. CO⟨ ⟩OH HO⟨ ⟩CO. Acide B.
NH.CO⟨ ⟩ ⟨ ⟩CO.NH
NH — CO — NH

injectée à la dose de 0,01, ne retarde l'infection que d'un jour. Par contre, ce produit est très peu toxique, car la souris supporte facilement 0,025.

On remarque donc ici ce qui avait été observé chez les dérivés de l'arsenic, c'est-à-dire l'influence désintoxicante de la fonction phénolique.

Nous commencions de nouveau à être un peu découragés, quand nous eûmes l'idée de reprendre comme base des recherches le produit déjà décrit par Bayer : l'urée de l'acide méta-aminobenzoyl-méta-aminobenzoïque :

Acide B. CO⟨ ⟩ ⟨ ⟩CO. Acide B.
NH.CO⟨ ⟩ ⟨ ⟩CO.NH
NH — CO — NH

C'est à partir de ce moment qu'on voit apparaître l'influence tout à fait extraordinaire des moindres modifications de la formule.

La toxicité de ce produit est faible, car la souris supporte facilement 0,012. Avec 0 gr. 00025 on a une prolongation d'un jour. Avec 0,001 et 0,002 : guérison.

Ce résultat était très encourageant. Selon toutes les prévisions, l'introduction d'un reste méthylé dans l'urée précédente devait l'améliorer notablement. Plaçons d'abord le reste méthylé sur la partie de la molécule formant l'urée, de façon à obtenir le produit suivant :

Acide B. CO⟨ ⟩ ⟨ ⟩CO. Acide B.
NH NH
| |
CO CO
NH—CO—NH
CH^3 CH^3

L'amélioration ne s'est pas produite ; d'une part le produit est très toxique : la souris ne supporte même pas 4 mgr. et meurt vingt-trois jours après avoir reçu cette dose, et d'autre part, 5 mgr. ne donnent qu'un léger retard. Il faut noter ici l'action toxique à longue échéance ; en effet, avec 0,010 on tue la souris en deux jours ; avec 0,006 en huit jours ; avec 0,005 en neuf jours ; avec 0,004 en vingt-trois jours.

Ce sont ces propriétés physiologiques très curieuses qui rendent si intéressants les produits de la série du 205.

Méthylons maintenant le premier acide aminobenzoylé, c'est-à-dire opérons d'abord la condensation avec l'acide p-méthyl-m-aminobenzoïque, puis avec l'acide m-aminobenzoïque.

NaSO³ NH—CO ⟨ ⟩ CH³ CH³ ⟨ ⟩ CO—NH SO³Na
NH NH
NaSO³ CO CO SO³Na
SO³Na NH—CO—NH NaSO³

Cette substance, que nous désignons sous le nº 309, ne différant donc de la précédente que par un simple déplacement d'un reste méthyle, paraît identique au 205.

Brusquement, le coefficient chimio-thérapeutique monte à ces hauteurs signalées pour le 205 Bayer et qui auraient paru fantastiques à Ehrlich. Alors que la souris supporte facilement 0,010, avec 0 gr. 000031 on fait disparaître les *T.* le deuxième jour et on observe des guérisons définitives à cette dose dans 80 % des cas Avec 0,000062, il n'y a pour ainsi dire plus de *T.* vingt-quatre heures après l'injection ; les parasites disparaissent après quarante-huit heures et la souris est définitivement guérie. $C/T = 1/160$ à $1/300$.

Si nous comparons le 309 au 205, nous ne pouvons noter la moindre différence ; les deux corps agissent identiquement de la même façon. Etant donnés tous les résultats négatifs antérieurs, il nous semblerait vraiment surprenant que le 205 ait une autre formule que celle que nous donnons au 309. Du reste, par hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique, on retrouve dans le 205 Bayer l'acide aminotrisulfonique-1-4-6-8, les acides méta-aminobenzoïque et para méthyl-méta-aminobenzoïque.

Pour illustrer d'une façon encore plus évidente, non seulement l'influence des chaînes latérales, mais aussi celle des positions, nous dirons que l'urée du m-aminobenzoyl-para-méthyl-m-amino-benzoyl :

Ac. B. CO ⟨ ⟩ CH³ CH³ ⟨ ⟩ CO. Ac. B.
NH.SO² ⟨ ⟩ ⟨ ⟩ SO².NH
NH—CO—NH

(par conséquent exactement le 309, si ce n'est que l'acide m-amino-benzoïque est remplacé par l'acide p-aminé), n'agit qu'à la dose presque toxique de 0,010, et encore seulement pour retarder la mort de quelques jours.

Nous avons fait encore bien des essais pour tâcher d'améliorer le 309, mais sans y parvenir. Nous citerons l'urée de l'acide m-aminosulfo-méthyl-m-amino-benzoïque :

Acide B. CO ⟨ ⟩ CH³ CH³ ⟨ ⟩ CO. Acide B.
NH.SO² ⟨ ⟩ ⟨ ⟩ SO².NH
NH—CO—NH

qui est, il est vrai, peu toxique. La souris supporte facilement 0,018, mais, quand elle est infectée, 0,010 ne prolongent sa vie que de quelques jours.

En résumé, au point de vue des relations entre la constitution et l'action, on peut dire simplement que la présence de six SO^3H est nécessaire et que la molécule ne doit pas contenir plus de deux acides aminobenzoïques des deux côtés de CO, soit quatre en tout. Quoi qu'il en soit, la publication des résultats obtenus dans les laboratoires des FARBENFABRIKEN BAYER, aurait pour nous le plus grand intérêt.

CONCLUSIONS

L'exposé que nous venons de faire pourra paraître trop long, mais cependant nous avons dû laisser de côté un nombre important de travaux, soit que, par suite de difficultés que nous avons éprouvées à rassembler tous les documents épars dans d'innombrables publications, les omissions aient été involontaires, soit que, volontairement, nous ayons négligé tout ce qui ne pouvait apporter une contribution réelle à l'étude des relations entre l'action thérapeutique et la constitution chimique.

On s'étonnera certainement de ce que nous n'ayons parlé ni du bismuth, ni de l'antimoine, ni des éthers de chaulmoogra, ni des sels d'or; mais les raisons de ces omissions sont bien simples. Pour le bismuth, en particulier, bien que nous attachions une importance extrême à l'introduction de ce nouveau facteur dans la thérapeutique des maladies infectieuses, nous n'avons rien trouvé dans la littérature qui pût nous montrer une relation quelconque entre la constitution des dérivés bismuthiques et leur action. Le nombre des médicaments à base de bismuth est considérable ; les uns insolubles dans l'eau, d'autres solubles ; chacun d'eux a ses partisans mais presque toujours ces produits se ramènent à deux ou trois formes simples : tartrate bismutho-alcalin Trépol, oxyde de bismuth, bismuth métallique, iodo-bismuthate, etc. Leur action thérapeutique est, à peu de chose près, la même ; ils agissent en proportion du bismuth qu'ils contiennent et toujours l'élimination du métal se fait dans les mêmes conditions. Bref, on ne trouve dans ce domaine rien de comparable à ce que l'on rencontre parmi les dérivés de l'arsenic, des matières colorantes, du 205 et même du mercure ; c'est-à-dire des combinaisons dans lesquelles l'élément actif est fortement lié et où l'influence thérapeutique apportée par des modifications chimiques parfois infimes subit des oscillations d'une amplitude démesurée.

En résumé, dans le domaine du bismuth, on n'a pas encore fait une étude sérieuse des composés organiques métalliques (c'est-à-dire de ceux où le bismuth fait partie intégrante de la molécule et circule dans l'organisme en y conservant sa liaison organique) dans lesquels, en un mot, la plus ou moins grande stabilité de la liaison du métalloïde et du carbone est conditionnée par l'introduction et la place de fonctions variées.

Il semble cependant que, tout récemment, GIEMSA se soit orienté dans cette direction. Dans une revue qu'il a publiée à la fin de l'année 1924, il donne sur le bismuth quelques renseignements intéressants que nous signalons ici.

1° La toxicité des composés bismuthiques est beaucoup plus élevée par la voie veineuse que par la voie sous-cutanée. Il y a généralement une différence pour la plupart des médicaments, mais ici elle est très grande (l'écart est de 1 à 10). C'est la raison, du reste, pour laquelle la plupart des syphiligraphes se sont abstenus d'instituer des traitements bismuthiques par la voie veineuse, bien que, l'action thérapeutique étant également plus forte par cette voie, il n'y ait peut-être pas de raison sérieuse pour ne pas l'employer dans certains cas.

2° Plus une substance contient du bismuth par rapport au poids moléculaire, moins elle est toxique. C'est le cas pour le tribismuthotartrate de sodium, CO^2Na. CHOBiO-CHOBiO CO^3BiO (71 % Bi). Entre le monobismuthotartrate (trépol) et le tribismuthotartrate, la différence de toxicité est d'au moins 1/50 par la voie veineuse. Le rapport C/T, qui est de 1/4 avec le dérivé monobismuthique (syphilis des lapins), passe à 1/40 avec le dérivé tribismuthique. Enfin, ce dernier agit sur les trypanosomes alors que le dérivé mono n'agit pas.

3° Contrairement à ce qu'on pouvait prévoir, étant donnée la grande stabilité des dérivés organométalliques correspondants de l'antimoine et de l'arsenic, le triphénylbismuth, qui est une substance tout à fait insoluble, agit sur certaines infections (récurrente, trypanosomiases) (Giemsa).

4° Nous devons enfin signaler un fait très important, découvert par Levaditi, qui tend à prouver que tout au moins les dérivés solubles du bismuth abandonnent une partie du métal quand ils sont mis en contact avec certains organes et que le métal ainsi libéré se fixe sur des éléments cellulaires pour former une substance très active. Si on mélange, par exemple, des trypanosomes ou des spirilles avec des solutions de trépol à 1 %, les parasites continuent à vivre pendant un certain temps. Ils ne sont pas davantage tués par des extraits d'organe, mais si on mélange les solutions de trépol avec une bouillie de foie, par exemple, qu'on abandonne pendant quelque temps le mélange dans une étuve, que l'on dialyse pour enlever l'excès de trépol, on peut, dans certaines conditions, isoler un complexe très actif *in vitro* sur les parasites (Bismoxyl). Cette substance peu toxique est également très active *in vivo*.

Cette expérience prouve, d'une part, que certains dérivés bismuthiques tout au moins n'agissent pas sous leur forme primitive et qu'ils se transforment en une substance plus active qui, elle, possède *peut-être* une action directe sur les parasites *in vivo*. Que tous les dérivés bismuthiques donnent le même complexe avec des extraits d'organe, que, si l'on préfère, ce complexe constitue la forme unique sous laquelle circule le bismuth dans l'organisme, quel que soit le médicament injecté, c'est là un point qui est encore obscur.

L'étude de l'élimination urinaire du bismuth, faite dans notre laboratoire de l'Institut Pasteur par M. Girard, à l'aide d'une méthode excessivement sensible, est peut-être susceptible d'apporter à ces questions certaines précisions (1).

Introduit par la voie sous-cutanée ou intramusculaire, le bismuth apparaît très rapidement dans l'urine. Cette élimination urinaire débute de quelques minutes à quelques heures après l'injection, suivant qu'il s'agit d'une préparation soluble ou insoluble.

La quantité de métal contenue dans un litre d'urine augmente très rapidement et atteint un maximum (compris entre 2,5 et 3 mgr. par litre). Cette teneur en bismuth restera constante pendant toute la durée du traitement et ce n'est que longtemps après la cessation des injections que la courbe d'élimination commence à décroître. Elle décroît alors graduellement et très lentement, plus vite toutefois s'il s'agit d'une préparation soluble.

La méthode sensible dont il a été question plus haut, permet de mettre le bismuth en évidence de nombreux mois après la fin du traitement.

Les auteurs qui ont constaté la très longue durée de l'élimination bismuthique ont cherché à tirer de l'analyse des urines des conclusions sur la valeur comparée de telle ou telle méthode de traitement. Partant des mêmes constatations, ils sont arrivés souvent à des conclusions diamétralement opposées.

La vérité est qu'on ne peut tirer aucune conclusion de cette étude de l'urine. Par le caractère même de sa constance, elle ne renseigne que d'une façon très imparfaite sur la circulation du métal, et la courbe de sa concentration dans le sang circulant semble être, en définitive, le seul facteur important. Des expériences déjà faites et d'autres qui sont en cours, semblent, en effet, montrer que ce facteur, à l'inverse du facteur urinaire, subit de grandes variations.

La constance de l'élimination urinaire est si remarquable qu'elle ne paraît pas modifiée même s'il survient, au cours du traitement, des accidents d'intolérance.

Chez un lapin qui était mort quarante-huit heures après une injection massive de sel soluble, l'urine trouvée dans la vessie ne renfermait que 4 mgr. 5 par litre, alors que le rein, qui présentait de graves lésions, contenait des quantités considérables de métal.

La polyurée bismuthique constatée si fréquemment au début du traitement s'explique très simplement si on admet qu'elle est une réaction de défense du rein, incapable de rejeter plus de 3 mgr. de bismuth par litre.

---

(1) La méthode sera publiée prochainement

Pour l'*antimoine* il n'en est pas tout à fait de même que pour le bismuth. On connaît une grande quantité de dérivés de ce métalloïde le contenant dans un état de liaison forte avec le carbone.

Bien que la chimie de l'*antimoine* ne soit pas aussi facile que celle de l'arsenic, on peut théoriquement préparer tous les dérivés de l'acide phénylstibinique correspondant à ceux de l'acide phénylarsinique.

Dans tous les cas, une substance antimoniée bien connue, le *stibényl* (acétylaminophénylstibinate de sodium) qui correspond par conséquent à l'arsacétine, commence à trouver un emploi très étendu dans le traitement de certaines maladies tropicales (kala-azar, leishmaniose). Nous ne parlerons pas, naturellement, de l'émétique qui est un des plus vieux médicaments connus, et nous reviendrons sur les dérivés de l'antimoine dans une autre circonstance.

Un dérivé chloré du stibényl, le m. chloro, p. acétylamino, stibinate de sodium (Heyden 471) vient d'être introduit dans la thérapeutique. Il aurait une action plus marquée que le stibényl sur la plupart des protozoaires.

Il y a également un domaine qu'on pourrait nous reprocher de ne pas avoir abordé, c'est celui de l'*émétine*, dont l'action spécifique sur la dysenterie amibienne est tellement remarquable; mais la constitution de cet alcaloïde est loin d'être éclaircie. On sait seulement que c'est l'éther oxy-méthylique d'une base qui est la céphéline. Il y a la même relation entre la céphéline et l'émétine, qu'entre la morphine et la codéine et qu'entre la quinine et la cupréine.

La céphéline n'a, pour ainsi dire, pas de propriétés amibicides. Les recherches de WALTERS et KOCH montrent que la substitution du reste méthyle par l'éthyle, l'allyle, l'amyle, etc., augmente notablement l'effet amibicide. L'iso-amyl-céphéline, en particulier, est 15-20 fois plus active que l'émétine sur les paramécies.

La série des alcaloïdes de l'émétique a également une action sur les bactéries. Là aussi, l'émétine se laisse distancer par ses homologues.

Il faut rapprocher de ces travaux les mémoires de DALE et DOBELL et celui de PYMAN et WENYON sur l'action de certains dérivés de l'émétine sur les amibes.

La morphine elle-même n'est pas dépourvue d'action parasiticide, c'est ce qui ressort des recherches de MACHT et WEINER. En particulier, la papavérine, la morphine et la narcéine sont très toxiques pour les trypanosomes *in vitro*.

Toutes ces recherches montrent que, dans le domaine des quinoléines complexes, on peut rencontrer des substances très actives. Dans tous les cas, les études faites par MORGENROTH ont montré que peu d'antiseptiques étaient aussi puissants que certains dérivés de la quinine.

Essayons maintenant de tirer quelque enseignement de ce que nous venons d'exposer. Pour cela, deux méthodes se présentent à nous :

1º Dans chaque domaine, comparer les substances actives et tâcher de découvrir les raisons de la supériorité de l'une d'entre elles sur les autres qui l'ont fait choisir parmi toutes. C'est justement cela que nous avons fait tout au long de ce rapport.

2º Prendre toutes les substances ainsi élues et les comparer les unes aux autres. C'est ce que nous allons faire. Nous verrons s'il y a quelques points de ressemblance : fonctions identiques, ensembles moléculaires très voisins, facteurs communs.

Mais auparavant, nous dirons que rien dans le domaine si complexe de la chimiothérapie ne doit être négligé. L'étude des questions d'affinité purement chimiques, telles qu'elles ont été exposées dans l'important rapport de MM. TIFFENEAU, et OREKOFF au deuxième Conseil de Chimie Solvay (Bruxelles, Avril 1925), est un élément d'information tout aussi précieux pour ceux qui s'occupent de chimiothérapie que celui qui est fourni par l'action directe sur les parasites.

On s'en rendra compte immédiatement en ne prenant qu'un tout petit point de ce rapport, celui qui a trait à la fragilité des liaisons azotées dans les phénylhydrazines. Les phénylhydrazines, traitées par des agents de réduction trop puissants, se scindent en perdant un atome d'azote sous forme d'ammoniaque et régénèrent l'amine primitive. C'est justement la facilité

avec laquelle cette coupure se fait qui varie suivant la nature des fonctions et des groupes attachés à la molécule organique et leur place dans cette molécule. C'est ainsi qu'entre les trois méthylphénylhydrazines, il existe des différences notables. Quand le CH^3 est en position méta, la solidité de la liaison interazotée est à peu près la même que dans la phénylhydrazine ; elle est, au contraire, beaucoup moins forte quand les positions du méthyle sont en ortho ou en para ; si la molécule contient deux méthyles en ortho par rapport à la fonction aminée (xylyl-hydra-zine-2-6), là liaison interazotée est extrêmement fragile.

On ne peut donc être surpris de constater que l'action sur les parasites dépend de facteurs du même ordre et que dans les molécules complexes, dont fait partie le 205, le simple déplacement d'un méthyle ou son enlèvement fait varier l'action thérapeutique dans des proportions démesurées.

Quand on voit le nombre considérable de substances actives, leur variété et leur constitution, quand on constate que des composés, en apparence si différents l'un de l'autre (205 Bayer, atoxyl, émétique, trypanroth) agissent sur les mêmes parasites, il est permis de se demander si on trouvera jamais une relation quelconque entre la constitution des corps et leur action.

On peut toutefois, semble-t-il, établir une première division.

Certaines substances paraissent agir sous une forme très simple : c'est le cas pour l'antimoine, le mercure, le bismuth, quelques composés de l'arsenic. D'autres au contraire doivent sans doute agir telles quelles, ou, sans nul doute, fort peu modifiées (urées complexes de la série du 205, alcaloïdes, la plupart des composés de l'arsenic). Les unes ont une action directe évidente, puisqu'on peut la constater *in vitro* sur les parasites ; d'autres — ce sont quelquefois les plus puissantse *in vivo* — n'agissent pas directement. Pour expliquer cette anomalie, on peut admettre, soit qu'elles se transforment en une substance active, soit — et cela est bien plus vraisemblable — que sans agir directement sur une fonction quelconque du parasite, elles créent un milieu impropre au développement de ce dernier.

Un des rares cas où une action directe a pu être constatée sur un organe essentiel du parasite, est celui des matières colorantes de l'oxazine, étudiées par Ehrlich et Werbitzki, Laveran et Roudsky.

C'est vraiment une chose très curieuse que de voir apparaître une coloration intense du blépharoblaste des trypanosomes après injection, sous la peau d'une souris infectée, d'une trace de matière colorante. Ce qu'il y a de plus surprenant c'est qu'au bout de quelque temps le blépharoblaste disparaît et qu'il se crée une race de trypanosome qui en est dépourvue. Cette race a perdu une grande partie de sa virulence, sinon sa vitalité.

La lenteur de l'action du 205, contrastant avec la rapidité avec laquelle l'antimoine fait disparaître les parasites, laisse supposer une action analogue, malheureusement impossible à apprécier parce qu'il ne s'agit pas ici de matières colorantes.

Revenons maintenant à ces dernières. On peut admettre que leur action thérapeutique n'est pas due à ce fait qu'elles sont colorantes ; c'est là justement le postulat dont est parti Heymann quand il s'est lancé avec ses collaborateurs dans cette série de recherches remarquables qui ont abouti au 205. Ayant examiné le violet de trypan, il s'est demandé s'il ne pourrait pas obtenir une substance qui, tout en ayant approximativement les mêmes fonctions, serait tout aussi active sans être colorée; la coloration des tissus, qui est déjà un grand inconvénient quand il s'agit des animaux, est encore plus gênante pour l'homme, même si c'est un nègre

C'est dans ce sens que la découverte du 205, alors même que ce médicament ne remplirait pas tous les espoirs qu'avaient suscités les premières recherches sur l'animal, paraît ouvrir une ère tout à fait nouvelle dans le domaine de la chimiothérapie, encombrée, comme on l'a vu dans ce rapport, par l'énorme masse de matières colorantes.

Y a-t-il, entre les matières colorantes que la thérapeutique a retenues, une relation chimique quelconque ? Y en a-t-il une entre les matières colorantes et les autres produits antiseptiques ?

Pour répondre à ces questions, rien ne vaut l'examen des formules elles-mêmes.

Auramine
(pyoktanin aureum)

C, CH
$(CH^2)^2.N.C$ — CH — HC — $C.N.(CH^3)^2.HCl$
HC — C — C — C — CH
‖
CH — NH — CH

Fuchsine

$C.CH^3$
NH^2 — C = NH
NH^2

Parafuchsine
(chloroparafuchsine ou tryparosan)

NH^2 — C = NH $(Cl^2\ ?)$
NH^2

Violet de méthyle
(pyoktanin cœruleum)

$(CH^3)^2N$ — C = $\overset{Cl}{N}(CH^3)^3$
$NHCH^3$

Vert malachite

$(CH^3)^2N$ — C = N — CH^3, CH^3, Cl

Vert brillant

$(C^2H^5)^2N$ — C = N — C^2H^5, C^2H^5, Cl

Trypaflavine

CH^3 Cl
N
NH^2 NH^2
CH

Flavicide (Diphtosan)

N
$(CH^3)^2N$ NH^2
CH^3 CH^3
CH

Rivanol

N
NH^2
C^2H^5O
CH
NH^2

Quinine

Quinine

CH
N
CH^2 $CH.CH{=}CH^2$
CH^2
CH^3O
CH^2
C — CHOH — CH CH^2
N

Optoquinine

CH
N
CH^2 $CH.CH^2.CH^3$
CH^2
C^2H^5O
CH^2
C — CHOH — CH CH^2
N

Diazines

Safranine
Tryposafrol
(?)

H Cl
N
NH^2 NH^2
CH^3 CH^3
N

Thiazines

Bleu de méthylène

Cl
S
CH^3 N N CH^3
CH^3 CH^3
N

Oxazines

Oxazine
Werbitski
Kehrmann
Roudsky, etc.

N NH
NH^2 NH^2
OCl

Matières colorantes azoïques

Trypanblau

NH^2 OH CH^3 CH^3 OH NH^2
N = N N = N
NaO^3S SO^3Na NaO^3S SO^3Na

Trypanroth

SO^3Na
N = N N = N
NH^2 H^2N
NaO^3S SO^2Na NaO^3S SO^3Na

Trypanviolet

NH^2 OH OH NH^3
N=N N-C-N N=N
NaO^3S SO^3Na O NaO^3S SO^3Na

205 - *Germanine* - 309

NaO^3S NH-CO CH^3 CH^3 CO-NH SO^3Na
NH NH
NaO^3S CO CO SO^3Na
SO^3Na NaO^3S
NH - CO - NH

Dérivés arsenicaux

Atoxyl

AsO^3NaH
NH^2

Tryparsamide — AsO^3NaH ; $NH.CH^2.CO\ NH^2$

Stovarsol — AsO^3NaH ; $NH.COCH^3$; OH

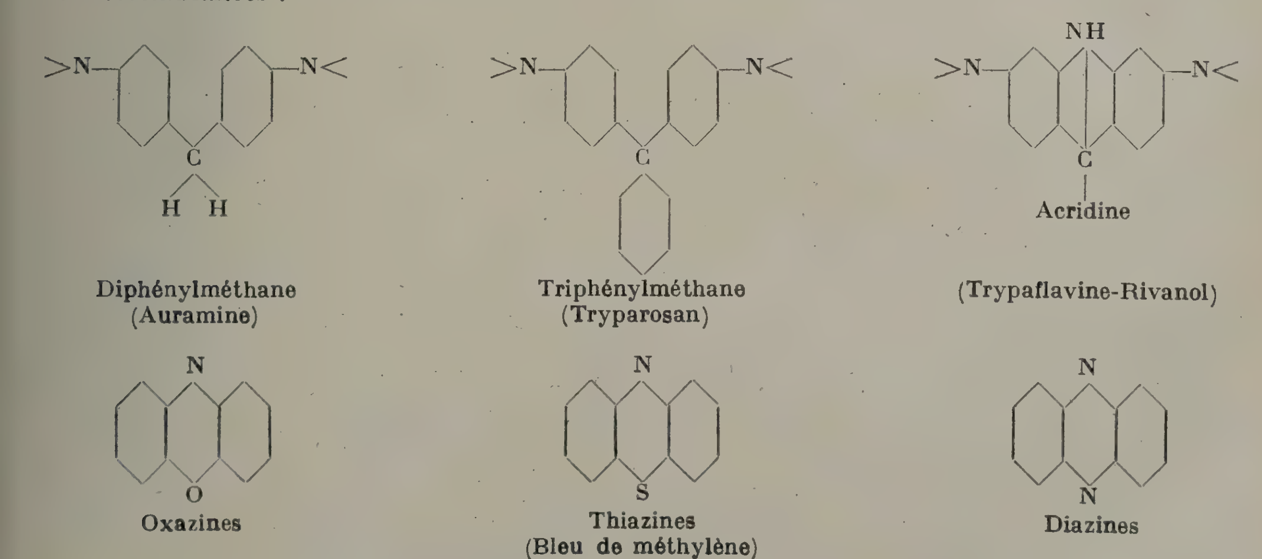
Salvarsan — As ═══ As ; NH^2 ; OH ; NH^2 ; OH

Stibényl — SbO^3NaH ; $NH.COCH^3$

Maintenant qu'on a sous les yeux l'ensemble des formules de constitution de tous les corps ayant une action antiseptique (en dehors du mercure, de l'or, de l'argent, etc.. c'est-à-dire des produits qui agissent par leur métal), peut-on trouver des points communs ? Y a-t-il des rapprochements à faire entre les séries du diphénylméthane, du triphénylméthane, des oxazines, des diazines, des acridines, de la quinine, de l'arsénobenzol, le stovarsol, le 205, etc. ?

Pour quelques-unes d'entre elles : diphénylméthane, triphénylméthane, les relations sont évidentes. Les acridines peuvent être également rattachées au diphénylméthane.

Pour les autres : diazines, oxazines, etc., il y a une certaine analogie apparente. Les noyaux benzéniques, au lieu d'être réunis par un reste de méthane, le sont par l'oxygène, le soufre, l'azote, l'arsenic, le sélénium, etc. Les formules suivantes permettent de se rendre compte de ces ressemblances :



Il ne semble donc pas que la forme même de la molécule ait une aussi grande importance que les fonctions qui y sont attachées. Peut-être faut-il que le médicament ait un certain poids moléculaire, mais cela même n'est pas prouvé.

Quoi qu'il en soit, si on tient compte des chaînes latérales, on voit que l'analogie entre les matières colorantes les plus efficaces est très grande. La parafuchsine, la fuchsine, le violet de méthyle, le vert malachite, le vert brillant, la trypaflavine, le flavicide, le rivanol possèdent, toutes, deux fonctions aminées en position para relativement au carbone qui réunit les noyaux.

Dans ces fonctions aminées, les H sont parfois libres, parfois remplacés par des restes alcoylés. La seule chose qu'on puisse dire c'est que ces substitutions à l'azote n'ont pas d'importance quand il s'agit de l'action bactéricide (bien que dans les plus puissants d'entre eux, les fonctions aminées soient tout à fait libres). Il semble seulement que la présence d'un ammonium quaternaire confère à la molécule la propriété d'agir aussi bien en présence de sérum et des autres liquides de l'organisme que dans les milieux de culture peptonés habituels. Mais, là encore, la règle n'est pas absolue, car le rivanol ne contient pas de fonction ammonium quaternaire.

Par contre, la substitution à l'azote a une influence plutôt mauvaise quand il s'agit de l'action trypanocide, si l'on en juge du moins par le fait que, seule parmi les matières colorantes de la série du triphénylméthane, la parafuchsine a été retenue par Ehrlich et ses élèves.

Il est bon d'ajouter que nous sommes devenus très difficiles depuis les premiers travaux d'Ehrlich ; si nous recommencions maintenant tous ces essais, nous n'arriverions sans doute pas aux mêmes conclusions.

En résumé, avec cette correction que ce n'est peut-être pas volontairement que les fonctions aminées ont été placées là où elles sont, mais seulement par quelque nécessité d'ordre pratique, on peut poser cette règle :

Tous les dérivés du triphénylméthane et du diphénylméthane, cyclisés ou non (acridine), possédant une fonction aminée, substituée ou non, placée en para sur chaque noyau, possèdent des propriétés antiseptiques plus ou moins accentuées et parfois des propriétés trypanocides.

Quant à l'influence d'autres fonctions ; phénoliques, étheroxydes, phénoxyalcoylcarboniques, etc., quant à l'influence des changements de place de la fonction aminée, on ne sait rien de précis (1).

Si nous passons aux dérivés azoïques (trypanroth, etc.), nous constatons entre eux de très grandes analogies. Ici, les variations apportées au noyau ont été nombreuses ; elles ont fait, comme nous l'avons vu, l'objet d'un très grand travail de Nicolle et Mesnil et nous n'y reviendrons pas. Malgré toute la bonne volonté du monde, on ne peut constater une analogie quelconque entre ces dérivés et ceux du triphénylméthane. Nous remarquons seulement que cette classe de composés azoïques ne possède que des propriétés bactéricides faibles. Ce sont, par contre, des substances trypanocides très puissantes.

Ce qui frappe surtout, c'est la présence de fonctions aminées et celle de nombreux restes sulfoniques.

Est-il nécessaire que les fonctions aminées soient libres ? Le fait que dans les trois colorants retenus par Ehrlich, Nicolle et Mesnil, les fonctions aminées sont libres, ne prouve rien. Ce que nous a enseigné l'étude des urées du naphtalène substitué (205-309) bouleverse toutes nos idées antérieures. Les changements si profonds, si inattendus que les moindres modifications chimiques apportent à l'action thérapeutique, l'influence du simple glissement d'une fonction sulfonée, d'un radical méthyle, tout cela doit nous rendre excessivement prudents dans l'énoncé de lois d'analogie, surtout quand il s'agit de molécules aussi complexes.

Dans tous les cas, la place qu'occupe une fonction dans la molécule nous apparaît mainte-

(1) Une observation très importante, c'est que toutes ces matières colorantes du diphénylméthane et aussi celles de l'acridine, de l'oxazine, des thiazines, des diazines, agissent sur le centrosome des trypanosomes.

nant comme tout aussi importante que la fonction elle-même, et les travaux récents de chimiothérapie tendent même à modifier toutes les idées qu'on pouvait se faire sur l'action pharmacologique des médicaments. Du reste, on sait déjà depuis longtemps que le simple changement de place des fonctions de l'adrénaline fait disparaître à peu près complètement l'action sympathomimétique de ce médicament.

Quand on examine le classement des formules tel que nous venons de l'établir, on constate que nous avons placé la quinine et l'optoquinine immédiatement au-dessous du rivanol. Cela permet de voir immédiatement les relations qui existent entre la quinine et les dérivés de l'acridine et plus précisément entre l'optoquinine et le rivanol.

L'attention devrait, il nous semble, se concentrer sur ces analogies, car il s'agit là des deux antiseptiques les plus puissants que l'on connaisse actuellement.

Dans la série de l'arsenic, nous avons déjà mis en lumière les seules règles qu'on peut raisonnablement retenir. Dans cette série, comme nous l'avons dit, il sera plus facile que dans toute autre d'établir des lois car il s'agit de molécules simples. Si l'on pouvait préparer dans la série de l'acide oxyaminophénylarsinique trois des isomères qui manquent, tout un domaine important de la chimiothérapie en serait éclairci.

La conclusion de tout ceci, c'est qu'il faut être modeste, prudent; procéder du simple au composé, c'est-à-dire établir des lois en partant de corps très peu compliqués et combler, autant que possible, les lacunes qui existent encore dans certaines séries.

Enfin, s'il était permis d'émettre quelques vœux, il semble qu'il serait très utile que tous les résultats fussent publiés, bons ou mauvais, qu'ils fussent centralisés au besoin dans un organe international et que quelques grands laboratoires se missent d'accord sur les études à entreprendre.

Formules relatives au travail de Fairbrother

$(CH^3)^2N$
$C=$ $=N(CH^3)_2Cl$
$(CH^3)^2N$

Crystal Violet

$(CH^3)^2N$
$C=$ $N(CH^3)^2Cl$
$CH^2 HN$

Méthyl Violet

C^2H^5 N N C^2H^5
$Na\,O^3S\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2$ $CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3$
C
$N(CH^3)^2$

Formyl Violet

$(CH^3)^2N$ —C= $=N(CH^3)^2Cl$
NH

Bleu Victoria B

$(C^2H^5)^2N$— —C= $=N(C^2H^5)^2Cl$
$NH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$

Bleu de Nuit

$(CH^3)^2N$ — C = $N(CH^3)^2Cl$

CH^3

NO^2

Bleu turquoise G

$(C^2H^5)^2N$ = C — $N(C^2H^5)^2$

SO^3

—OH

SO^3Na

N° 7 (Bleu patent V)

CH^3

NH^2 — C = = NH^2 - $COOCH^3$

NH^2

Magenta (fuchsine)

$(CH^3)^2N$ — C = = $N(CH^3)^2Cl$

Vert malachite

$(CH^3)^2N$ — C = = $N(CH^3)_2Cl$

NH^2

Auramine O

$CH^{3}HN$ — $= NHCH^{3}$

CH^{3} — $C =$ — CH^{3}

NH^{2}

Auramine G

$(CH^{3})^{2}N$ — CH^{2} — $N(CH^{3})^{2}$

Tétraméthyl-diaminodiphénylméthane

O

$(C^{2}H^{5})^{2}N$ — $C =$ — $N(C^{2}H^{5})^{2}Cl$

COOH

Rhodamine B

Br Br

HO — O — OH

Br — C — Br

O

CO

Éosine

— N —

$H^{2}N$ $= N$ — NH^{2}

Cl $C^{6}H^{5}$

Phénosafranine

$= N$ —

$(CH^{3})^{2}N$ $= N$ — NH^{2}

Cl CH

CH^3

$= N -$

$(CH^3)^2N$ $= N -$ NH^2

Cl CH^3

CH^3

CH^3

Hélio-tanin

CH^3 $= N -$ CH^3

NH^2 $= N -$ NH^2

CL $C^6H^4CH^3$

Safranine T

$- N =$ $-CH^3$

$(CH^3)^2N$ $- N =$ $NH^2.HCl$

Rouge neutre

N

NH^2- $-N$ N C^2H^5

$CH^2.C^6H^4.SO^3Na$

SO^3Na N

SO^3Na

Acide cynine B. F. N° 1 S

N

NH^2- $-N$ N C^2H^5

$CH^2.C^6H^4.SO^3Na$

SO^3Na N

SO^3Na

N° 2 S

N
NH^2
N Cl

N° 5 S. Isorosinduline

N
NH
N Cl

N° 6 S. Phénylisorosinduline

Cl
H^2N — S = $N(CH^3)^2$
CH^3 — N =

Bleu de toluidine

Cl
$(CH^3)^2N$ — S = $N(CH^3)^2$
— N =

Bleu de méthylène

Cl
NO^2
$(CH^3)^2N$ — S = $N(CH^3)^2$
— N =

Vert de méthylène

$^1/_2 SO^4H^2$

$(CH^3)^2N$ — O = — NH^2

— N =

Bleu Nil A

Cl

$(C^2H^5)^2N$ — O = — NHC^7H^7

— N =

Bleu Nil 2B

Cl

= O — $N(CH^3)^3$

= N —

Bleu de Meldola

CH =

N

C^2H^5

N

CH^3 I

N Méthyl éthyl isocyanine

CH =

N

CH^3

N

CH^3 I

N Méthyl méthyl phénylisocyanine

Cl CH^3

H^2N ... NH^2

C
H

Acriflavine

H^2N ... N ... NH^2HCl

CH^3 ... CH^3

C
H

Acridine jaune R

$(CH^3)^2N$ ... N ... $N(CH^3)^2HCl$

C
H

Acridine orange

SO^3Na

—N=N— —NH—

Jaune de métanile

$C^6H^5N=N\text{-}C^6H^3(NH^2)^2HCl$

Chrysoïdine

Formules relatives au travail de Schulemann (coloration vitale)

Tableau I

1. *Benzopurpurine B.*

N = N ... N = N

NH^2 ... CH^3 ... H^3C ... H^2N

$NaSO^3$ ... SO^3Na

2. *Benzopurpurine 4 B.*

NH^2 ... H^2N

2) N=N ... N—N

CH^3 ... H^3C

SO^3Na ... NaO^3S

3. *Diaminviolet N.*

OH N = N N = N OH
NH² H²N
NaO³S SO³Na

4. *Dianilblau 4 R.*

OH OH
N = N N = N
NaO³S SO³Na HO
SO³Na

5. *Dianilblau 2 R.*

OH OH OH
N = N N = N
NaO³S SO³Na CH³ H³C
NaO³S

6. *Azoblau.*

OH OH
N = N N = N
CH³ H³C
SO³Na NaO³S

Tableau II

1. *Diaminblau 2 B*

H²N OH OH NH²
N = N N = N
NaO³S SO³Na NaO³S SO³Na

2. *Trypanblau*

H²N OH OH NH²
N = N N = N
NaO³S SO³Na CH³ CH³ NaO³S SO³Na

3. *Brillant Congo G*

N = N N = N
NH² HN²
NaO³S SO³Na SO³Na

4. *Brillant Congo R*

N = N N = N
NH² CH³ H³C H²N
NaO³S So³Na SO³Na

5. *Congo*

NH^2 — H^2N

N = N — N = N

SO^3Na — NaO^3S

6. *Benzopurpurine* 4 *B*

(Voir Tableau I)

(Tableau III)

1. *Diaminblau* 2 B

(Voir Tableau II)

2. *Trypanblau*

(Voir Tableau II)

3. *Couleur* nº 155

NH^2 OH — OH NH^2

N = N — CH = CH — N = N

NaO^3S SO_3Na — NaO^3S SO^3Na

4. *Trypanviolet*

NH^2 OH — OH NH^2

N = N — NH — C — NH — N = N

O

NaO^3S SO^3Na — NaO^3S SO^3Na

(Tableau IV)

1. *Diaminblau* 2 B

(Voir Tableau III)

2. *Diaminschwarz* BH

H^2N OH — NH^2

N = N — N = N

NaO^3S SO^3Na — NaO^3S

3. *Diaminviolett* N

(Voir Tableau II)

3. *Dianilblau* R

OH OH — OH OH

N = N — N = N

NaO^3S SO^3Na — NaO^3S SO^3Na

5. *Dianilblau* 2 R

(Voir Tableau I)

6. *Azoblau*

(Voir Tableau I)

7. *Dianilblau* 4 R

(Voir Tableau I)

(Tableau V)

1. *Benzopurpurine B.*

N = N N = N
NH² CH³ H³C H²N
NaO³S SO³Na

2. *Brillant Congo R.*

(Voir Tableau II)

3. *Brillant Congo G.*

(Voir Tableau II)

4. *Trypanroth.*

N = N N = N
NH² SO³Na H²N
NaO³S SO³Na NaO³S SO³Na

(Tableau VI)

1. *Vitalneuorange*

N = N NH—C—NH N = N
NH² SO³Na O NaO³S NH²
NaO³S SO³Na

2. *Vitalneuoroth*

N = N NH—C—NH N = N
NaO³S H H SO³Na
N CH³ SO³Na O NaO³S H³C N

3. *Diaminroth 3 B*

N = N N = N
NaO³S NH² CH³ HC³ H²N SO³Na

4. *Hessisch Purpur N*

N = N CH = CH N = N
NH² SO³Na NaO³S H²N

(Tableau VII)

1. *Chicagoblau* R

H^2N OH OH NH^2
N=N N=N
CH^3 H^3C
NaO^3S SO^3Na

2. *Trypanblau*

2. *Diaminschwarz* RO

OH OH
H^2N N=N N=N NH^2
SO^3Na NaO^3S

4. *Couleur* N° 150

OH OH
NH^2 N=N N=N NH^2
SO^3Na NaO^3S
SO^3Na

(Tableau VIII)

1. *Diaminroth* 3 *B.*

(Voir Tableau VI)

2. *Benzopurpurine* *B.*

(Voir Tableau I)

3. *Trypanroth.*

(Voir Tableau V)

4. *Vitalneuorange.*

N = N NH — C — NH N = N
NH^2 ‖ H^2N
O
SO^3Na NaO^3S
NaO^3S SO^3Na

5. *Couleur* *N°* 185.

N = N NH — C — NH N = N
NaO^3S NH^2 ‖ H^2N SO^3Na
O
SO^3Na NaO^3S
NaO^3S SO^3Na

(Tableau IX)

1. *Trypanblau*

(Voir Tableau II)

2. *Diaminschwarz* BH

(Voir Tableau IV)

3. *Couleur* N° 150

(Voir Tableau VII)

4. *Couleur* N° 153

OH NH^2 — N = N — CH^3 — H^3C — NH^2 OH

NaO^3S — SO^2Na

SO^3Na — NaO^3S

5. *Couleur* N 154

OH OH — N = N — CH^3 — H^3C — N = N — NH^2 NH^2

NaO^3S — SO^3Na — NaO^3S

6. *Violeldiamine* N

HO N = N — N = N OH

NH^2 — H^2N

Na^3OS — SO^3Na

7. *Baumwollcorinth* B

NH^2 — N = N — CH^3 — H^3C — N = N — OH

SO^3Na — NaO^3S

8. *Salvarsan*

As = As

$ClH.H^2N$ — $NH^2.HCl$

OH OH

(Tableau X)

1. *Benzopurpurine* B

(Voir Tableau I)

2. *Dianilblau* R

(Voir Tableau IV)

3. *Vitalneuroth*

(Voir Tableau VI)

4. *Vitalneugelb*

NaO^3S — N = N — CH^3 — NH·C-NH (C=O) — H^3C — N = N — SO^3Na

SO^3Na — NaO^3S

5. *Tripanblau*

(Voir Tableau II)

BIBLIOGRAPHIE

Matières Colorantes.

Partie Générale

Baumgarten. — *Sitzg. d. Mikrobiol. Ges.* v. 11, IV, 192 ; *Berl. kl. W.*, 1921, 1418 ; *Z. f. Hyg. et Infek*, 91, 511 (1921).

Bauer. — Colorants ayant une action thérapeutique. *Z. f. ang. Chemie*, 1924, p. 5.

A. Beckh. — Über die antibakteriellen Wirkungen einiger Anilinfarbstoffe. *Diss. Erlangen*, 1889.

Behring. — Ges. Abhandlungen. *Z. f. Hyg.*, IX, 1890, p. 3; *D. m. W.* ,1889, p. 887; *Z. f. Hyg.*, 7,1889, p. 171.

Benda. — *B.* 45, 1912, 1795, 1787.

Berliner. — *B. kl. W.*, 58, 1921, p. 177.

Bier. — *M. m. W.*, 1921, p. 163.

Bocker. — *Zft. f. Immun. und exp. Ther.*, 24, 1915, p. 7 ; *Biochem. Zft.*, 103, 1920, p. 62.

Boer. — *Zft. f. Hyg.*, 1890, p. 479.

Brieger, Krause. — *B. kl. W.*, 49, 1912, p. 60, 1.453 ; 51, 1914, p. 101, 1.254.

Browning. — *Brit. Med. J.*, 1917, I, p. 73 ; II, p. 70.

Browning et Gilmour. — *J. of Pathol. and Bact.*, p1913, 18, . 144.

Browning et Gulbranson. — *Ber. v. d. Med. Research. Committee*, 1917 ; *Proc. Roy. Soc. Ser. B.*, 1918, IV, p. 626, 2.

Brunner, von Gonzebach et Ritter. — *Brun's Beitr. z. kl. Chir.*, 111, p. 572 ; 125, p. 277.

Burkard et Dorn. — *Brun's Beitr. z. kl. Chir.*, 119.

Cassella. — *D. R. P.*, 230.412, 243.085, 355.415.

Churchmann. — *J. of Ann. Med. Assoc.*, 1922, 79, p. 1.657 ; Etude sur plusieurs matières colorantes. *J. of Exp. Medecine*, 18, p. 579 ; *J. of Exp. Med.*, 1921, 33, pp. 569-583 ; *J. of Exp. Med.*, 1912, 16, p. 221, 1913, 17, p. 373 ; *Fortschritt der Medizin*, 1921, p. 786.

Chlopin. — Die Resultaten der Prüfungen von 50 Teerfarbstoffen, etc. *Hygienische Rundschau*, 1903, p. 753.

Ehrlich. — *Zft. f. ärztl. Fortbild.*, 1909 ; *B. kl. W.*, 1907, 44, pp. 233, 253, 280, 310, 341 ; Eine Darstellung seines wissenschaftlichen Wirkens, *Iena*, 1914.

Ehrlich et Guttmann. — *B. kl. W.*, 1891, p. 953.

Ehrlich et Shiga. — *B. kl. W.*, 1904, p. 329.

Eisenberg. — Über die Wirkung von Farbstoffen auf Bakterien. — *Zentr. bl. f. Bakt.*, 1913, 71, p. 420.

Elbs. — *Handwörterbuch d. Naturwissensch.*, 1913, 3, p. 871.

Eraud et Hugounenq. — Action bactéricide des matières colorantes. *Lyon Médical*, 1891, p. 473.

Fairbrother et Renshaw. — *J. Roy. Soc. of Arts*, Mars 1923, pp. 281 et 302.

Frankel. — *Arzneimittelsynthese* (dernière édit.).

Frommherz. — Die Wirkungsweise des Pyoktaninum coeruleum. *Vet. Med. Diss. Stuttgart*, 1912.

Furstenau. — *Zft. f. Augenheilk.*, 1918, 40, p. 1.

Gonder. — *Z. f. Immun*, 1912, 15, p. 257.

Haller. — Détermination de la valeur des antiseptiques. *Z. f. angew. Chemie.*, 1923, p. 423.

Heffter. — *Handbuch der Exp. Pharmakologie* , 1923, I. *Band* (Farbstoffe), p. 1.199.

Illert. — *D. m. W.*, 1922, 48, p. 227.

Ischwara. — Action bactéricide et structure chimique. *Zft. f. Imm. Forsch. und Exp. Ther.*, 1924, 40, p. 429.

Iwanoff. — *D. m. W. Therap. Beilage*, 1900, p. 83.

Kriegler. — Etude sur les matières colorantes de la série de la rosaniline-safranine-thiazine, etc. *Z. f. Bakter.*, 1911, vol. 59, p. 481.

Kolle. — *Med. Kl.*, 1912, nº 2.

Kolle et Schlossberger. — *Arb. a. d. Inst. f. Exp. Ther.*, 1919, nº 8.

Konig. — *Handwörterbuch d. Naturwissensch*, 1912, 1, p. 101.

Kottmeier. — *Die therapeutische Anwendung der Anilin-Farbstoffe*, 1914. (Editeur, Monnich Wurzbourg).

Kijono. — Dissertation. *Iéna*, 1914.

LAVERAN et MESNIL. — Trypanosomes et trypanosomiases. (Masson, éditeur, Paris.)
LANGE. — *Zft. f. Hyg. und Infek.*, 1921, 94, p. 125.
LANGER. — *D. m. W.*, 1920, pp. 1.015, 1.143 ; *Ztrbl. f. Bakt. Parasit. und Infekt. Abt. II Ref.*, 1922 73, 145.
LESCHKE. — *D. m. W.*, 1921, 47, p. 119.
LEY. — *Farbe und Konstitution.* (Hirzel, éditeur, Leipzig.)
LEWASCHEW. — *M. m. W.*, 1912, 59, p. 1372.
LOFFLER. — *D. m. W.*, 1909, nº 30.
MANNABERG. — *Deutsch. Arch. f. Kl. Mediz.*, 1897, 59, p. 185.
MARKS. — *Zft. f. Imm.*, 1909, 2, p. 350.
MERCK. — Anilinfarben. (Merck, Darmstadt.)
MORGENROTH et BIELING. — *Berl. Kl. W.*, 1917, nº 30.
MORGENROTH et GINSBERG. — *Zft. f. Frakt. Augen.*, 1913.
MORGENROTH, SCHNITZER et ROSENBERG. — *D. m. W.*, 1921, 47, p. 1317.
MORGENROTH et TUGENDREICH. — *Biochem. Zft.*, 1917, 79, p. 258.
MUNK. — *B. Kl. W.*, 1920, 46, 79, p. 706.
NEUFELD et SCHEIMANN. — *D. m. W.*, 1919, nº 31, p. 844 ; *Ztrbl. f. Bakt. Paras. und Inf. Abt. Ref.*, 57, p. 183, Beih.
NICOLLE et MESNIL. — *Ann. Inst. Past.*, 1906, 20, pp. 417 et 513.
OVERTON. — Studien über die Aufnahme der Anilinfarben durch die lebende Zelle. *Jahrbücher f. wissensch. Botanik*, 1900, 34, p. 669.
PENZOLDT. — Letale Dosis verschiedener Farbstoffe bei subkutaner Injektion pro Kg. Versuchstier. *Archiv. f. Exp. Path. und Pharm.*, 1890, 26, p. 310.
PFEFFER. — Uber die Aufnahme von Anilinfarben in lebenden Zellen. *Untersuchungen. Botan Inst. zu Tübingen*, 1886-1888, 2, p. 179.
REICHENBACH. — *Zft. f. Hyg.*, 69, 171.
REICHERT. — *Ztrbl. f. Bak. Paras. und Inf. Abt. I Orig.*, 1921, 87, p. 118.
REINHARDT. — *Zft. f. Hyg. und Inf.*, 95, p. 27.
RITZ. — *Arch. f. Trop. Hyg.*, 1914, nº 7 ; *B. Kl. W.*, 1913, 50, p. 1387.
ROEHL. — *Zft. f. Imm.*, 1908-1909, 1, p. 70.
MARKS (L.-H.). — *Ibid.*, 1909, 2, p. 350.
ROMER, GEBB et LOHLEIN. — Experimentelle und klinische Untersuchungen über die hemmende und abtötende Wirkung von Anilinfarben auf augenpathogene Keime. *Archiv. f. Ophthalmol.*, 1914, 87, p.1. *M. m. Woch*, 1913, p. 964 ; *Reichs Medizin. Anzeiger*, 1913, vol. 24, p. 737.
ROOS. — *Zft. f. Immun. und Exp. Ther.*, 1912, 15, p. 487.
ROOSEN. — *D. m. W.*, 1923, 49, pp. 538-577.
SACHS. — *Ther. Halbmon.*, 1920, pp. 379 et 405.
SCHIERMANN. — *Zft. f. Immun. und Exp. Ther. Orig.*, 1916, 24, 167.
SCHIEMANN et ISHIWARA. — *Zft. f. Hyg. und Inf.*, 1914, 77, p. 49.
SCHILLING et BOCKER. — *D. m. W.*, 1919, nº 25.
SCHNABEL. — *Biochem. Zft.*, 1920, 112, p. 112 ; *Zft. f. Hyg.*, 1922, 96, p. 351.
SCHOU. — *Zft. f. Hyg. und Infekt.*, 1913, 75, p. 539 ×
SCHUKMANN. — *Arch. d. Pharm.*, 1912, 250, p. 252.
SHIGA. — Résistance des bactéries. *Zft. f. Immun. und Exp. Ther. Orig.*, 1913, 18, p. 65 ; *B. Kl. W.*, 1904, 41, pp. 329 et 362.
SIMON et WOOD. — Etude sur le méthylviolet, le gentianviolet, etc. *Ann. Journal of Med. Science*, 1914, p. 247.
STARKENSTEIN. — *M. m. W.*, 1919, p. 205.
SCHWARTZE et MUNCH. — 21 *Proc.*, 1923, p. 206.
STILLING. — *Berl. Kl. Woch*, 1890, nº 24 ; *Wiener Kl. Woch.*, 1891, pp. 201 et 263 ; Anilinfarbstoffe als Antiseptica. Strasbourg 1890. (Ed. Trübner.) *Arch. Path.*, 1891, 28, p. 351 ; *Bulletin général de Thérapeutique*, 1891, p. 495.
SUZUKI. — Dissertation. *Iéna*, 1912.
TAPPEINER et IODBAUER. — Die sensibilisierende Wirkung fluorescirenden Substanzen. (Leipzig, 1907.
UHLENHUTH, MESSERSCHMIDT. — *D. m. W.*, 1920, p. 1293.
ULLMANN et MARIÉ. — *Ber.*, 1901, 34, p. 4307.
ULLMANN et NAEF. — *Ber.*, 1900, 33, p. 2470.
WEBER. — Ueber die Wirkung von Farbstoffen gegen Trypanosomeninfektionen. *Z. f. Exp. Path. und Ther.*, 1907, 4, p. 605.
WEBER et KRAUSE. — *Berl. Kl. W.*, 1907, p. 192.
WENDELSTADT et FELLMER. — *Sft. f. Hyg.*, 1906, 52, p. 263 ; *D. m. W.*, 1904, p. 1711.
WERBITZKI. — *Z. f. Bakt.*, 1910, 53, nº 1.
WEYL. — Die Wirkung künstlicher Farbstoffe, etc. *Ber. der Deutsch. Ch. Ges.*, 1888, nº 21, p. 2191.

WRIGTH. — *Lancet*, 1912.
WURDACK. — Matières colorantes. *J. of. Ann. Med. Assoc.*,1924, pp. 307-399.

Trypasafrol.

BRIEGER et KRAUSE. — *B. Kl. W.*, 1912, pp. 60 et 1453.
HENIUS. — *Zft. f. Chemotherapie, Referate*, 1913, 2, p. 1207.
RITZ. — *B. Kl. W.*, 1913, p. 1387 ; 1914, p. 921.

Nagarol.

EHRLICH et HATA. — *Die experimentelle Chemotherapie der Spirillosen*, Berlin, 1910, p. 14.
EHRLICH et SHIGA. — *B. Kl. W.*, 1904, pp. 329 et 362.

Trypanroth.

EHRLICH et SHIGA. — *B. Kl. W.*, 1904, pp. 329 et 362.
FRANKE. — *Therap. Versuche bei Trypanosomenerkrankung. Diss. Giessen*, 1905.
LAVERAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1905, 104, p. 1081 ; *C. R. Soc. Biol.*, 1905, 59, p. 76.

Trypanosomiases.

BRUMPT et WURTZ. — *C. R. Soc. Biol.*, 1905, 58.
EHRLICH. — *B. Kl. W.*, 1907, p. 235.
EHRLICH et SHIGA. — *Loc. cit.*
FRANKE. — Dissertation. *Iéna*, 1909.
LAVERAN. — *Rev. Intern. de Médec.*, 1905, p. 375.
MULLER. — Action des dérivés du trypanroth amino, aminooxy, dioxy, diamino. *M. Kl. W.*, 1907, p. 1173.
NIERENSTEIN. — *Ann. of. Trop. Med. and Parasit.*, 1908, 11, p. 249.
THOMAS. — Combiné avec l'atoxyl. *Br. Med. J.*, 1905, 1, p. 1140.

Trypanblau.

EVANS et SCHULEMANN. — *D. m. W.*, 1914, p. 1508.
GOLDMANN. — Vitalfärbung am Zentralnervensystem. Berlin 1913. *Beiträge z. Kl. Chir.*, 1909, 64, p. 192, 1912, 78, p. 1 ; *B. Kl. W.*, 1912, p. 1689.
VON MÖLLENDORFF. — *D. m. W.*, 1913, p. 1631.
NICOLLE et MESNIL. — *Ann. Inst. Past.*, 1906, 20, pp. 417 et 513.
SCHULEMANN. — *Archiv. f. Mikrosk. Anat.*, 1912, 79, p. 223 ; *Archiv Pharmazie*, 1912, 250, p. 252 ; *Zft. f. Exp. Path. und Exp.*, 1912, 11, p. 307.
Action sur les trypanosomes.
NICOLLE et MESNIL. — *Loc. cit.*
Coloration vitale.
GLAGE. — *Berl. Thierärztliche W.*, 1918, p. 346.
SCHULEMANN et EVANS. — *D. m. W.*, 1914, p. 1560.
Piroplasmoses.
JOWETT. — *J. of Trop. Vet.*, 5, p. 190.
MARTIN et LASSERRE. — *Revue Vétérinaire*, Décembre 1922, p. 257.
MERCK. — *Monographie*, p, 185.
NUTTALL. — Parasitology, 1905.
SERGENT et LHERITIER. — *Bull. Soc. Path. Ex.*, 1913, 8, p. 571.

Auramine.

ROMER, GEBB et LOHLEIN. — *Archiv. f. Ophthalmol.*, 1914, 87, p. 14.
STILLING. — Anilinfarbstoffe als Antiseptica, Strasbourg, 1890.

Tryparosan.

BENDA, — *Ber.*, 1907, 42, p. 27.
BRODEN, RHODAIN. — *Arch. f. Sch. und Trop. Hyg.*, 1910, 114, p. 215.

Browning et Gulbranson. — Phénomènes d'interférences thérapeutiques au nom des essais de chimiothérapie expérimentale des trypanosomiases. *D. Path. Bact.*, 1922, 25, p. 395.
Cakes. — (Voir Broden et Rhodain.)
Ehrlich. — *Festschrift*, Jena 1914, pp. 421 et 553.
Marks. — *Zft. f. Immun. und Exp. Th.*, 1909, 2, p. 350.
Roehl. — *Zft. f. Immun. und Exp. Th.*, 1909, 1, p. 70 ; *M. m. W.*, 1909, p. 152.
Weber et Krause. — *B. Kl. W.*, 1907, p. 1922.

Action trypanocide.

Ehrlich. — *Ber. d. d. Ch. Ges.*, 1909, 42, p. 17.
Marks. — *Z. f. Imm. Forsch.*, 1909, 2, nº 3.
Rohl. — *Z. f. Imm. Forsch.*, 1908, 1, p. 70 ; *M. m. W.*, 1909, p. 152.

Action sur le centrosome.

Werbitzki. — *Z. f. Bakt.*, 1910, 1, 53, p. 303.

Action sur la malaria.

Kalberlah. — *D. m. W.*, 1918, p. 1102.

Eosine (Cyanosine, Erythrosine, Rose Bengal).

Jodlbauer et Busck. — *Arch. Intern. d. Pharmacod. et d. Thér.*, 1905, 15, p. 270.

Safranine et Tryposafrol.

Behring. — *D. m. W.*, 1889, p. 887 ; *Zft. f. Hyg.*, 1889, 7, p. 173.
Brieger et Krause. — *B. Kl. W.*, 1912, pp. 60 et 1553 ; 1914, p. 101.
Krause. — *Zft. f. Physik und Diat. Ther.*, 1919, 23, p. 231 ; *Pharm. Zentr. Halle*, 1920, p. 651.
Ritz. — *Arch. f. Trop. Hyg.*, 1914, nº 7.
Romer, Gebb et Lohlein. — *Arch. f. Ophth.*, 1914, 87, p. 27.

Méthylviolet ou Dahlia B

Beck. — *Diss. Erlangen*, 1889.
Behring. — *Zft. f. Hyg.*, 1889, 7, p. 173.
Billroth.
Churchmann. — *Loc. cit. J. of Exp. Med.*, 1913, p. 373.
Eisenberger. — *Centr. Bl. f. Bakt. und Parist.*, 1913, 71, p. 489.
Fuhner. — *Arch. f. Exp. Path.*, 1908, 59, p. 163.
Fuhner et Braun. — *Arch. f. Exp. Path.*, 1912, 69, p. 29.
Isabilynsky. — *Z. B. f. Bakteriol*, 1914! 73, p. 413.
Koch. — *Z. f. Hyg.*, 9, p. 3, 395.
Neufeld, Schiemann et Baumgarten. — *D. m. W.*, 1920, p. 1014.
Simon et Wood. — *Loc. cit.*
Slugtermann. — *Z. f. Biol.*, 1911, 57, p. 125.
Stilling. — Anilinfarbstoffe als Antiseptica, Strasbourg, 1890.

Cristal violet.

Churchmann. — *Loc. cit.*
Hofer. — *Mitteilung aus dem Grenzgebiet der Mediz. und Ch.*, 1915, 28, p. 892.

Vert malachite.

Beckh. — *Loc. cit.*
Behring. — *Z. f. Hyg.*, 1890, 9, p. 395.
Ehrlich. — *B. Kl. W.*, 1907, p. 236.
Isabilynsky. — *Loc. cit.*
Loffler. — « Le vert malachite empêche le développement du coli, mais non pas du bacille typhique ». (Voir Hofer, *loc. cit.*)
Wendelstadt. — *D. m. W.*, 1906, p. 289 ; trypanosomiases. *D. m. W.*, 1904, pp. 1711 ; *Z. f. Hyg.*, 1906, p. 363.

Violet de gentiane.

Churchman. — *Loc. cit.*

Pyoktanin aureum (Auramine).

Stilling. — *Loc. cit.*

Pyoktanin coeruleum.

JANICKE. — *Fortschritte d. Mdiz.*, 1890, 8, nº 12.
HOPPE. — Dissert. Hannover, 1915.

Fuchsine (Magenta).

Action trypanocide.
BRODEN, RHODAIN. — *Arch. f. Sch. und Trop.*, 1910, 14, p. 215.
KRAUSE. — *Z. f. physikal. u. diätetische Ther.*, 1919, 33, p. 231.
ROHL. — *M. m. W.*, 1909, p. 152.
WEBER, KRAUSE. — *B. Kl. W.*, 1907, p. 192.
Action sur la typhoide.
UHLENHUTH, MESSERSCHMIDT. — *D. m. W.*, 1920, p. 1294.
WOHLGEMUTH. — *B. Kl. W.*, 1921, p. 1128.
Action sur les gonocoques.
Monographie MERCK.

Vert brillant.

Trypanosomiases.
EHRLICH. — *B. Kl. W.*, 1904, nᵒʳ 13 et 14.
WENDELSTADT. — *D. m. W.*, 1906, nº 21, p. 863.
Action bactéricide.
BROWNING et GILMOUR. — *Loc. cit.*
BROWNING, GULBRANSON et KENNAWAY. — *Brit. Med. J.*, 1917, 1, p. 73.
BROWNING, GULBRANSON, KENNAWAY et THORNTON. — *Brit. Med. J.*, 1917, p. 70.
BROWNING et LIGAT. — *Lancet*, London, 1917, 11, p. 766.
HULL. — *Brit. Med. J.*, 1917, 11, p. 70.
LEITCH. — *Brit. Med. J.*, 1916, 1, p. 236.
LIGAT. — *Br. Med. J.*, 1917, p. 78.

Bleu de méthylène.

Bibliographie complète dans la monographie de MERCK, p. 111.
EHRLICH. — *Biol. Centralblatt*, 1886-1887, 6, p. 214 ; Ges. Arbeiten z. Immunitätsforschung, Berlin, 1904. *B. Kl. W.*, 1891, p. 953 et 1907, p. 234.
EHRLICH, LEPPMANN. — *D. m. W.*, 1890, p. 493.
KOWALEWSKY. — *Med. Zentr. Bl.*, 1888, nº 11.
Malaria.
EHRLICH et GUTTMANN. — *B. Kl. W.*, 1891, nº 39.
Trypanosomes.
ROMANESE. — *Arch. d. Farmacolog.*, 1912, 13, p. 455 ; *Arch. per le Scienze Mediche*, 1913, 37, p. 250.

Bleu d'aniline.

Malaria.
IVANOFF. — *D. m. W.*, 1900.

Série de l'acridine.

BENDA. — *Chem. Ber.*, 1912, 45, p. 1787.
Brevets U.S. : 1.427.431, 1.427.432.
BAUMGARTEN. — Essais de chimiothérapie contre le choléra. *Z. f. Infekt.*, 91, pp. 511, 77.
BIELING. — *Zft. f. Imm. Forsch.*, 1918, 27, p. 65.
Brevets F.M.L. D.R.P. 360.421, 364.032, 367.084. — Divers brevets sur dérivés de l'aminoacridine et de l'éthoxyacridine.
BROWNING. — *Proceed. of the Royal Soc. B.*, 1918, IV, 2, p. 626 ; *J. Path. et Bact.*, 1921, p. 127 ; *Applied Bacteriology*, London, 1918.
BROWNING et GILLMOUR. — *J. Bact. und Pathol.*, 1913, 18, p. 144.
BROWNING, COHEN et GULBRANSEN. — The antiseptic properties pf compounds of acridine and phenazine groups. *J. Path. and Bact.*, 1920, 23, p. 124 ; 1921, 24, p. 127.
BROWNING et GULBRASSEN. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1918, XC (B), p. 136.
BROWNING et GULBRASSEN. — Chimiothérapie des infections à pneumocoques. *J. Path. et Bact.*, 1919, 22, p. 265.
BROWNING et GULBRASSEN. — *Brit. J. Exp. Path.*, 1921, 2, 95.

Acridine.

BROWNING, GULBRANSEN et KENNAWAY. — Hydrogen-ion concentration and antiseptic potency, with special reference to the action of acridine compounds. *J. of Path and Bact.*, 1919, 22, 1920, 23, pp. 124 et 106 ; *Brit. Med. J. J.*, 1917.

BROWNING et LIGAT. — *Lancet*, London, 1917, 11, p. 766.

CARSLAW. — *R.A.M.C. Journ.*, 1917, XXIX, p. 488.

CARSLAW et TEMPLETON. — *Lancet*, London (1918), vol. I, p. 634.

COHN. — *Zft. f. Imm. Forsch.*, 1913, 18, p. 570.

DAKIN et DUNHAM. — *Brit. Med. D.*, 1915 ; *Ref. B. Kl. W.*, 1918, p. 214.

DAVIS et WHITE. — *J. Urol*, 1918, 11, p. 299.

DRUMMOND et M'NEE. — *Lancet*, 1917, 11, p. 640.

EHRLICH. — *Z. f. Aerzt. Fortbild.*, 1909.

EHRLICH et BENDA. — *Festschrift, Iéna*, 1914, p. 442.

ENGWER. — *Z. f. Hyg.*, 1912, 73, p. 194.

FLEISCHER et AMSTER. — Influence de la réaction du milieu sur le pouvoir germicide *Z. f Imm. Forschung*, 1923, 37, p. 327.

GAY et MORRISON. — *J. of Infect. Dis.*, 1921, 28, nº 1, p. 1.

GRAHAM-SMITH. — *J. Hyg. Cambridge*, 1919, XVIII, p. 1.

HEYL. — *Urological and Cutaneous Rev.*, 1920, 24, p. 320.

HULL. — *Surgery in war*, London, 1918.

KALBERLAH. — *D. m. W.*, 1918, nº 40, p. 1102.

KEYSSER. — *Bruns Beitr. z. Kl. Chir.*, 1918, p. 116.

LANGER. — Flavicide (voir plus loin). *D. m. W.*, 1920, 46, p. 1018 ; *Ch. Abstr.*, 1921, p. 268.

LENY. — *Pharmacology of Acridin Compounds. Ges. Exp. Med.*, 12, p. 195 ; *Abstr. Chem. Soc.*, 1921, Oct., p. 756.

MANNABERG. — *D. Arch. f. Kl. M.*, 1897, 59, p. 185.

MOLLENDORFF. — *D. m. W. Leipz. u. Beil.*, 1914, XL, p. 570.

MORGENROTH. — *B. Kl. W.*, 1911, pp. 1558 et 1560 ; *Z. f. Imm. Forsch.*, 1913, 18, p. 145 ; (Rivanol) *Bioch. Z.*, 1917, 79, p. 257 ; *D. m. W.*, 1919, p. 505 ; *B. d. Pharm. Ges* ,1919, 29, p. 233 ; *D. Zft. f. Chir.* 1921, 165, p. 149.

MORGENROTH und BIELING. — *B. Kl. W.*, 1917, p. 723.

MORGENROTH et ABRAHAM. — *D. m. W.*, 1920, 57.

MORGENROTH et BUMK. — *D. m. W.*, 1914, p. 538 et 1918, p. 729.

MORGENROTH et LÉVY. — *B. Kl. W.* ,1911, p. 1560.

MORGENROTH et TUGENDREICH. — *Bioch. Z. fr.* 1917, 79, p. 257.

MUELLER. — Toxicité comparée de dérivés du triphénylméthane et de la flavicide pour les tissus et les bactéries. *J. of Path. et Bact.*, 1918, 22, p. 306.

NEUFELD, SCHIEMANN. — *D. m. W.*, 1919, nº 31.

NEUFELD, SCHIEMANN et BAUGMARTEN. — *D. m. W.*, 1920, 46, p. 1013.

SAVERY. — *Br. Med. J.*, London, 1918, 11, p. 283.

SCHIEMANN. — *J. f. Hyg.*, 1922, p. 97.

SCHIEMANN et BAUMGARTEN. — *Z. f. Hyg.*, 1922, p. 247.

SCHNITZER et ROSENBERG. — *D. m. W.*, 1924, nº 5, p. 135.

SHIGA. — *Zft. f. Imm. Forsch.*, 1913, 18, p. 65.

SMITH. — Chimiothérapie de la tuberculose. *J. Pharmacol.*, 1923, 20, 34, p. 419.

WATSON, CHEYNE, BASSETT-SMITH et EDMUNDS. — *J. Roy. Nav. Med. Serv.*, Avril 1915, vol. I, p. 103.

WILSON. — *Brit. Med. J.*, London 1918, vol. I, p. 533.

WRIGHT. — Lecture on wound infections and their treatment. *Proc. Roy. Soc. Med.*, London, 1915, IX, p. 1.

ZELL. — *Am. J. Vet. Med.*, 1920, 15, nº 4, p. 144 ; *Exp. St Record*, 43, 79.

Combinaison de la *Trypaflavine* avec l'or, le cuivre, l'argent, le mercure, le cadmium.

MERCK. — *Jahre sber.*, 1919-1920, p. 74 ; *B. Kl. W.*, 1921, p. 177.

Traitement des plaies :

MERCK. — *Monographie*, p. 199.

Rivanol.

BLOCK. — Kritisches Sammelreferat über die Wirkung des Rivanols. *D m. W.*, 1924, 33 et 34.

KLAPP. — *D. m. W.*, 1921, 47, p. 1383.

LAQUEUR. — Die neuen chemotherapeutischen Preparate aus der Chininreihe und Akridinreihe, Berlin, Springer, 1923.

MORGENROTH. — Ueber Bacteriotropie des Rivanols. *Kl. W.*, nº 35, p. 1633; *D. m. W.*, 1919, nº 19, p. 505 ; *D. m. W.*, 1922, nº 9, p. 353.

MORGENROTH. — Ziele und Wege der chemotherapeutischen Antisepsis. *Klinische Wochenschr.*, 1922, p. 353.
MORGENROTH et ABRAHAM. — *D. m. W.*, 1920, nº 3, p. 57.
MORGENROTH et WRESCHNER. — *D. m. ô.*, 1923, n^er 35 et 42.
ROSENTEIN. — *D. m. W.*, 1921, nº 44.
SCHNITZER. — *D. m. W.*, 1923, nº 23, p. 745.
SCHNITZER et ROSENBERG. — *D. m. W.*, 1921, nº 44, p. 1317 ; 1924, nº 5.
WEISE. — *Z. f. Hyg. und Infect.*, Nov. 1922, p. 56.
VOLWILER. — Contribution récente de la chimie à la médecine. *Industr. Engin. Chem.*, 1923, p. 906.

Quinine.

BRUHN. — *Therapeutische Monatshefte. Neuere Chinin derivate*, 1919, p. 441.
BRUNNER. — Vuzine. *Z. f. Chirg.*, 1923, nº 12.
BAERMANN. — *Ant. f. Sel und Trop-krank*, 1914, vol. 18.
DERNBY et DAVIDE. — *Z. Immun. und Exp. Ther.*, 1923, p. 447.
ERBEN et SCHNIDERSCHITSCH. — *Ber. d. D. ch. Gesel*, 1925, 58, p. 693.
MORGENROTH et HALBERSTAEDLE. — Ueber die Beeinflüssung der experimentellen Trypanosomeninfektion durch Chinin. *Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch* (Voir 21 Juli 1911.
MORGENROTH et HALBERSTAEDLER. — Ueber die Beeinflüssung der experimentellen Trypanosomeninfektion durch Chinin und Chininderivate. *Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch.* Vom 12 Janvier 1911.
MORGENROTH et HALBERSTAEDLER. — Ueber die heilwirkung von Chininderivaten bei experimenteller Trypanosomeninfektion. *B. Kl. W.*, 1911, nº 31.
MORGENROTH et HALBERSTAEDLEE. — Chemotherapeutische Beobachtungen *B. kl. W.* 1912, nº 3.
GIEMSA. — *Arch. f. Trop. Hyg.*, 1914, 18, p. 12.
GIEMSA et HALBERKAHN. — *Ber.*, 52, p. 906.
GIEMSA et HALBERKAHN. — Rapport à la Société des Nations, 1924.
GIEMSA et WERNER. — Erfahrungen mit einigen Derivaten des Chinins bei Malaria. *Arch. f. Sch. and Trop.*, 1912, Beih., 4, p. 65 ; 1914, 18 p. 12.
GRETHE. — *D. Arch. f. Kl. Med.*, 1896, 56, p. 189.
GRIMAUX et ARNAUD. — *C. R. Ac. des Sciences*, 112, p. 766-1364 ; 114, pp. 548-672 ; 110, p. 1803.
JACOBS et HEIDELBERGER. — *Am. Soc.*, 41, p. 2131 ; 41, 817 ; 42, pp. 1481-1487) ; 44, p. 1075.
KEUTHE. — *Inaug. Diss. Heidelberg*, 1902.
KLAPP. — *D. m. W.*, 1921, 47, 1383.
MOCZUTKOWSKI. — *D. Archiv. f. Kl. Med.*, 24, nº 1 2.
MORGENROTH. — *D. m. W.*, 1919, nº 19 ; 1920, nº 3 ; 1921, nº 44 ; 1923, nº 23, 43 ; *Kl. W.*, 1922, p. 353.
MORGENROTH et HALBERSTAEDTER. — *Zur Kenntnis der Chininwirkung. B. Kl. W.*, 1910, nº 14.
MULLER. — Mitgeteilt durch Engel. *Mitteil. a. d. med. Kl. Wurzburg*, 2,1886, p. 136.
NEUFELD. — *Arch. f. kl. Chir*, 1922, p. 328.
OCHSLIN. — *Cblatt*, 1911, 11, p. 1127 et 1912, 11.11919.
TAPPEINER. — Dérivés de la quinoléine. *D. Arch. f. Kl. Med.*, 1896, 56, p. 369.
THRON. — Revue d'ensemble. Nouveaux médicaments dans le groupe des alcaloïdes de la quinine. *Z. f. a. Chemie*, 1924, p. 17.
BRAUN et SCHEFFER. — *B. Kl. W.*, 1917, p. 885.
BROWNING. — *Brit. Med. J.*, 1917.
HUNT. — *Arch. int. der Pharmak. und Th.*, 1904, p. 497.
MORGENROTH. — Neuere Fortschritte und Fragen der Chemotherapie. *Naturwissenschaft. Springer*, 1924, cahier 12).
MORGENROTH et TUGENDREICH. — *Bioch Z.* 1913, 79, p. 257.
MORGENROTH et GINSBERG. — 1912, nº 46 ; 1913, nº 8.
MORGENROTH et BUMKE. — *D. m. W.*, 1918, p. 721.
MORGENROTH. — *D. m. W.*, 1914, nº 11 ; *Berl. Kl. Woch*, 1911, p. 1558, 1558, 1560 ; *Z. f. Imm. forschung*, 1913, 18, p. 145 ; *Bioch. Zeitschrift*, 1914, nº 11 ; *Berl. Kl. Woch*, 1912, 46 ; 1913, nº 8.
MORGENROTH et COHEN. — *Z. f. Imm. Forschung*, 1913, 118 ; 1917, nº 30 ; p. 570 ; *D. m. W.*, 1918, p. 729, *B. Kew*, 1917, nº 30.
NEUFELD. — *D. m. W.*, 1919, nº 31 et 1920, nº 37. *Zft. f. Hyg.*, 1921, 91, p. 511.
ROCH. — *Mitt. a. d. Reichsgesundheitsamt*, 1, p. 234.
SHIGA. — *Zft. f. Imm. Forsch.*, 1913, 18, p. 65.

ABELIN. — Recherche du 606 dans l'urine. *M. m. W.*, 1919, nº 19 et 29 ; 1912, nº 2 ; *Arch. Exp. Path. et Pharm.*, 1914, 75, p. 328.

ADAMS et BAUER. — Acide aminophénylphénylarsinique. *S. of An. Soc.*, 1924, 46.

ALBERT. — Nouvelle préparation arsenicale pour combattre les protozoaires, principalement les spirochètes (Albert 102). *Kl. W.*, 1924, nº 48, p. 2184.

ALVENS. — 606. *Arch. Exper. Path. et Pharm.*, 1913, 72, p. 177.

ARNING. — Etude clinique du nouveau produit arsenical « Albert 102 ». *Kl. W.*, 1924, nº 47, p. 2135.

BAUER et ADAM. — (Voir plus haut.)

BERTHEIM. — *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.*, 1912, 44, p. 3092 ; Handbuch der aromatischen arsenverbindungen. *Stuttgart*, 1913, p. 46 ; *Ber. d. D. Chem. Ges*, 1915, 48, p. 357.

BLUMENTHAL. — Atoxyl. *Med. Woche.*, 1902, nº 15 ; *Med. Kl.*, 1907, 3, p. 319 ; *Biochem. Zft.*, 1911, 32, p. 386.

BLUMENTHAL et JAKOBI. — Atoxyl. *Biochem. Zft.*, 1908, 12, p. 25.

BREINL et NIERENSTEIN. — Arsénophénylglycine. *Z. f. Imm. Forsch.*, 1907, 3, p. 169.

BREINL et NIERENSTEIN. — Théorie sur le mécanisme de l'action des arsenicaux. *Z. f. Imm. Forsch*, 1907, 2, p. 453.; *D. m. W.*, 1908, 34, p. 1181 ; *Ann. f. Trop. Med. et Paras.*, 1908, 2, pp. 249 et 323 ; 1909, 3, p. 395 ; *Z. f. Imm. Forsch.*, 1909, 1, p. 620 ; 3, p. 169 ; *Ber. d. Ch. Ges.*, 1911, 44, p. 3563.

BREINL, NIERENSTEIN et TODD. — Concerning the treatment of exp. trypanos. *Ann. Trop. Med. et Paras.*, 1908, 2, p. 271.

BRODEN et RODHAIN. — L'arsénophénylglycine et son succédané dans les trypanosom. humaines et animales. *Ann. Sté Belge de Med. Trop.*, Nov. 1920, 1, p. 71.

BROWNING. — The antisyphilitic action and other effects of arsenical compounds in relation to their constitution. *Glasgow Med. J.*, 1921, 14, 266.

DIETRICH. — *D. Tier. Woch.*, 1910, nº 6 ; *Berl. Tier. W.*, 1910, nº 2.

EHRLICH. — Arsénophénol. *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 42, p. 27 et 44, p. 1260 ; *Z. f. Angew. Chem.*, 1910, p. 86.

FOURNEAU. — Emploi des acides oxyaminophénylarsinique et arylarsinique en général dans le traitement des spirilloses et des trypanosomiases. *Ann. Inst. Past.*, Sept. 1921, p. 571.

FOURNEAU. — De l'acide arsénieux à l'arsénobenzol. Conférence. *Biol. Med.*, 1924, nº 7, p. 325.

FOURNEAU et NAVARRO-MARTIN. — Traitement des trypanosomiases expérimentales par les acides oxyaminophénylarsiniques. *C. R. Sté Biol.*, 1922, p. 1197.

FOURNEAU, NAVARRO-MARTIN, M. et Mme TRÉFOUEL. — Dérivés de l'acide phénylarsinique (As pentavalent) dans le traitement des trypanosomiases et des spirilloses expérimentales. Relation entre l'action thérapeutique des acides arsiniques et leur constitution. *Ann. Inst. Past.*, Juin 1923, p. 551.

GIEMSA. — Arsalyte. *D. m. W.*, 1918, 44, p. 968 ; Chimiothérapie des spirochétoses. *M. m. W.*, 1913, nº 20, p. 1074.

GIEMSA. — Sur l'action thérapeutique de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth. *Z. f. A. Ch.*, 1924, nº 40, p. 765.

HALL (Elisabeth). — Preparation and properties of 44 diphenylarsonic acid. *I. Ann. Soc.*, 46, p. 1855.

HART et PAYNE. — Arseno mixtes. *J. of Am. Pharm. Assoc.*, 1923, p. 688.

IGERSHEIMER et ITAMI. — *Arch. Exper. Path. et Pharm.*, 1909, 61, p. 18.

KALBERLAH. — Chimiothérapie des spirochétoses et des trypanosomiases (Albert-102). *Kl. W.* nº 48, 1924, p. 2185.

KARRER. — Arsénobenzène. *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 46, p. 516.

H. KING et MURCH. — *J. of Chem. Soc.*, 1924, 125.

KIONKA. — *Arch. Intern. de Pharmacodyn. et de Ther.*, 1911, 21, p. 489.

KOCHMANN. — 606. *M. m. W.*, 1912, nº 1 ; *D. m. W.*, 1912, nº 26 ; *Arch. f. Dermatology*, 1912, 114.

KŒNIGSMARCK. — Ueber die Wirkungen einiger aromatischen Arsenoverbindungen. *Inaug. Dissert. Rostock*, 1915.

KOLLE. — Recherches expérimentales sur l'action de l'argent et de ses combinaisons arsénicales. D. *m. W.*, 1919, p. 487.

KOSTER. — Atoxyl. *Zusammenstellung medizinaler und experimenteller Vergiftungen. Pflugs Archiv.*, 190, 136.

LAVERAN et MESNIL. — *Ann. Inst. Pasteur*, 1902, p. 785.

LUITHLEN. — 606. *Ther. Monatsh.*, Jan. 1914.

MARSCHALKO et VESCEPREMI. — 606. *D. m. W.*, 1912, nº 26 ; *Arch. Dermat. et Syph.*, 1912, 114, p. 589.

MESNIL. — *Ann. I. P.*, 22, p. 871.

MICHAELIS. — A. amidobenzarsinique. *Abhandl. der Naturforsch. Ges. zu Rostock*, 1915, 6, 2, p. 33.

MORGAN. — Organic compounds of arsenic and antimony (Longmans, Green and Cº, London, 1918).

MUTO. — *Arch. Exp. Path. et Pharm.*, 1910, 62, p. 194.

MYERS. — Development of chemotherapy of organic arsenicals and the related physical phenomena. *J. Lab. Clin. Med.*, 1921, 7, p. 17.

Neisser. — *Path. und Ther. d. Syph.*, Berlin 1911, p. 272.
Neven. — Ueber die Wirkungsweise der Arzneimittel bei Trypanosomiasis. *Inaug. Dissert. Giessen*, 1909.
Nierenstein. — Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. *Stuttgart*, 1912, p. 40.
Pomaret. — Recherches chimiothérapiques. *Annales des Maladies vénériennes*, Octobre 1923.
Raiziss et Gavron. — Organic arsenical compounds. *The Chemical Catalog Cº*, New-York, 1923.
Raiziss, Sazerac, Moetsch. — *J. of Am. Med. Assoc.*, 1924, 83, p. 1734.
Raiziss, Schamberg, Kolmer. — Chimiothérapie des dérivés arsenicaux. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 1921, 18, p. 149.
Roehl. — *Z. f. Imm. Forsch.*, 1909, 1, p. 633 ; *Chem. Cblatt*, 69, 1, p. 1257.
Schamberg, Raiziss, Kommer. — Chemotherapeutic considerations of pentavalent and trivalent arsenic. *J. Am. Med. Assoc.*, 1922, 78, p. 402.
Schilling. — *Arch. f. Schiffs. and Trop.*, 1909, 13.
Schroter. — Uber die Giftwirkung der Benzarsinsäure, des Arseniks und der Arsensäure. *Inaug. Dissert. Erlangen*, 1881.
Schulz. — *Arch. Exper. Path. and Pharm.*, 1879, 11, p. 152.
Sieburg. — Zur Biologie aromatischer Arsenverbindungen. *Hoppe Seyler* 3. *Physiol. Chemie*, 1916, 97, p. 53.
Smith. — Arsénothérapie. *Am. Pharm. Assoc.*, 1922, p. 423.
Stuhmer. — *D. m. N.*, 1918, nº 1, p. 10.
Thomas. — *Brit. Med. J.*, 1905, 50, p. 1140 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1905, 76, p. 513 ; *Memoir XVI, Liverpool School of Trop. Med.*, 1905.
Ullmann. — 606. *W. Kl. W.*, 1913, nos 5, 6 et 23.
Voegtlin. — *Public Health Rep.*, 1922, 37, 27, p. 1827 ; Drug resistance of trypanosomes with particular references to arsenic. *F. of Pharmacol.*, 1924, 23, p. 55.
Voegtlin et Smith. — Quantitative studies in Chemotherapy : I. The trypanocidal action of antimony compounds. *J. of Pharm. and Exp. Th.*, 1920, 15, p. 452 ; II. The trypanocidal action of arsenic compounds. *J. of Pharm. and Esp. Th.*, 1920, 15, p. 475.

Maladie du sommeil.

Voir surtout dans le remarquable ouvrage de Kolle et Zieler. Handbuch der Salvarsantherapie, les chapitres du Schlossberger, Barer et Bauer. Urban Schwarzenberg. Berlin 1924.

Consulter principalement le *Bulletin de la Société de Pathologie exotique*, les *Annales* et le *Bulletin de l'Institut Pasteur* et les *Archiv für Schiffs-und Tropen-Hygiene, Pathologie und Therapie exotischer Krankheiten*, etc..

Voici les quelques mémoires français qui prouvent assez bien l'état actuel de nos connaissances.

Blanchard et Laigret. — Sur quelques cas de guérison de la trypanosomiase humaine à la 2e période. *B. Sté Path. Ex.*, Mai 1924, p. 368; Résultats éloignés du traitement de la maladie du sommeil par les fortes doses d'atoxyl (traitement curatif et atoxylisation prophylactique). *Ann. I.P.*, Juin 1924, p. 460 ; sur la prophylaxie de la maladie du sommeil. *B. Sté Path.Ex.*, 11 Juin 1924, p. 485.
Clapier, Boyé, Guillet, Ouzilleau, etc. — Prophylaxie de la maladie du sommeil. *B. Sté Path. Ex.*, 11 Juin 1924, p. 424.
Dervish et Laigret. — (Voir à 205 Bayer).
Fourneau (E.). — Sur l'atoxyl. *J. Ph. et Chim.*, 1er Juin 1907.
Lefrou. — Essais de traitement de la maladie du sommeil à la 2e période. Les principes directeurs. Résultats de leur application. *Ann. I.P.*, 1923, p. 294.
Lefrou et Ouzilleau. — Étude du liquide céphalo-rachidien considéré dans ses rapports avec l'évolution et le traitement de la maladie du sommeil. *Ann. I.P.*, Décembre 1922.
Letonturier, Marqueissac (de), et Jamot. — La prophylaxie de la maladie du sommeil au Cameroun dans les sscteurs du Haut-Nyong et de Doumé. *Ann. I.P.*, Décembre 1924, p. 1053.
Ouzilleau et Lefrou. — Le traitement de la maladie du sommeil par l'atoxyl, sa réglementation. *Ann. I.P.*, Mars 1923, p. 275.
Sergent, Donatien, Plantureux et Deguillaume. — Notes sur les trypanosomiases. *B. Sté Path. Ex.*, Février 1924, p. 130.
Vassal. — Etudes sur la maladie du sommeil. *B. Sté Path. Ex.*, Mars 1924, p. 234.

Tryparsamide.

Ce médicament a été préconisé dans le traitement des formes nerveuses de la syphilis et de la maladie du sommeil et déjà un grand nombre de publications ont été faites sur cette substance. Nous signalons les principales :

Branden (Van den) et Hoof (Van). — Résultats de l'observation de malades trypanosomés traités au tryparsamide. *B. Soc. Path. Ex.*, Octobre 1923, p. 606.

CHESTERMAN (C.-C.). — Tryparsamide in sleeping sickness. A Study of 40 cases with special reference to the cerebrospinal fluid. *Trans. R. Soc. Trop. Med. et Hyg.*, 1923, p. 394.

LEFROU et OUZILLEAU. — Essai du tryparsamide dans le traitement de la maladie du sommeil. *Bull. Soc. Path. Ex.*, 1922, p. 802.

LETONTURIER, MARQUEISSAC (DE) et JAMOT. — Essai de la tryparsamide dans la trypanosomiase humaine à *Virus gambiense. Bull. Soc. Path. Ex.*, Octobre 1924, p. 692.

LORENZ, LOEVENHART, BLEKWENN et HODGES. — The therapeutic use of tryparsamide in neurosyphilis. *J. Amer. Assoc.*, Mai 1923, p. 147.

MOORE, ROBINSON et KEIDEL. — Tryparsamide in the treatment of syphilis. *J. Amer. Med. Assoc.*, Février 1924, nº 7, r. 528.

PEARCE (L.). — Treatment of human trypanosomiasis with tryparsamide. *J. Expl. Med.*, 1921, 34, pp. 1-104, suppl. 1.

PEARCE (L.) et BROWN (W.-H.). — Chemotherapy of trypanosome and spirochaete infections. *J. Expl. Med.*, 1919, 30, nº 5, p. p417-437-455-483; Toxicological action of ureides of *n*-phénylglycine-*p*-arsonic acid with special reference to the *b*-methylureide. *J. Pharmacol. (Proc.)*, 1920, 15, p. 248 ; therapeutic action of ureides of *n*-phénylglycine-*p*-arsonic acid in trypanosome and spirichote infections. *J. Pharmacol. (Proc.)*, 1920, 15, p. 242; Therapeutic action of tryparsamide upon experimental inf. by Tr. rhodensiense. *J. Expl. Med.*, 1921, 33, p. 193; treatment of human trypanos. with tryparsamide ; *J. Pharmacol. (Proc.)*, 1922, 19, p. 257 ; Tryparsamide, ils action and use. *J. Amer. med. Assoc.*, 5 Janvier 1924, p. 5.

SMILIE (W.-G.). — The treatment of mal de caderas with tryparsamide. *J. Amer. Med. Assoc.*, Septembre 1923.

Arsalyte.

GIEMSA. — Chimiothérapie des spirochétoses. *M. m. W.*, 1913, nº 20, p. 1074 ; Sur l'arsalyte. *D. m. W.* 1918, nº 35, p. 969.

HAHNN. — Hamburg. *Aerizekorresp.*, 1914, p. 68.

MUHLENS. — *D. m. W.* 1917, nº 37.

MUHLENS et GELHAAR. — L'arsalyte (syphilis et malaria). *Arch. f. Sch. and Trop. Hyg. and Trop. Hyg.*, 1914 ; *Beih.*, 5, p. 146.

STUHMER. — L'arsalyte. *D. m. W.*, 1918, nº 1, p. 10.

Mode d'action des arsenicaux.

NREINL et NIERENSTEIN. — *D. m. W.*, 1908, 34, p, 1181 ; *Annals of Trop. Med. and Parasit.*, 1909, 3, p. 395 ; *Zft. f. Immun.*, 1909, 1, p. 620 et 2, p. 453 ; *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 1911, 44, p. 3563 ; Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. *Stuttgart*, 1912.

EHRLICH. — Chemotherapeutische Trypanosomenstudien. *B. Kl. W.*, 1907, nº 9-12 ; Chemotherapeutische Trypanosomenstudien. *Harben Lectures for* 1907 *of the Royal Institute of Public Health*, London, 1907; *Vortrag in der Deutsch. Dermatol. Ges. Frankfurt*, 1909, Verhandl. p. 52 ; Ueber die Partialfunktionen der Zelle. *Nobel-Vortrag gehalten am* 11 Dez. 1908 *zu Stockholm* ; *Vortrag in den D. Chem. Ges. Berichten*, 1909, 42, p. 17 ; Aus Theorie und Praxis der Chemotherapie. *Vortrag in der* 5. *Tagung der freien Vereinigung f. Mikrobiol.*, Dresden, 5 Mai 1911 ; Die Chemotherapie der Spirillosen. *Zft. f. Immunit. and Exp. Th.*, 1911, 3, 11 Teil, p. 1123 ; Vorträge auf dem XVII. internat. med. Kongress in London am 8. Aug. 1913 über Chemotherapie und 11. Aug. 1913 über die Behandlung der Syphilis mit Salvarsan und verwandten Stoffen. *Zft. f. Immunit. und Exp. Ther.*, 1911, 11, p. 1136.

EHRLICH et HATA. — *Exp. Chemotherapie der Spirillosen* Spinger, Berlin, 1910.

IGERSHEIMER. — *M. m. W.*, 1910, nº 51.

LEVADITI. — *C. R. Soc. Biol.*, 1908, 65 et 66.

LEVADITI, KNAFFL et LENZ. — *Bull. Soc. Path. Exot.*, 1909, 2, nº 7.

NIERENSTEIN. — *Annals. of Trop. Med. et Part.*, 1908, 2, pp. 294 et 323.

SCHLOSSRERGER. — (Ouvrage de KOLLE et ZIELER).

UHLENHUTH. — *D. m. W.*, 1907, nº 30.

UHLENHUTH, GROSS et BICKEL. — *D. m. W.*, 1907, nº 4.

UHLENHUTH, HOFFMANN et ROSCHER. — *D. m.-W.*, 1907, nº 22.

UHLENHUTH, HIBNER et WOITHE. — *Arb. a. d. Kaizerl. Gesundheitsamt*, 1907, 27, nº 2.

UHLENHUTH et WOITHE. — *Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.*, 1908, 29, nº 2.

ULLMANN. — *W. Kl. W.*, 1913, pp. 5, 6 et 23.

Tellures.

MORGAN COOPER CORBY. — Action bactéricide des béta-dicétones tellurées. *Bull. Soc. Ch.*, 1925, nº 3, p. 507 ; *I. Soc. Ind.*, 1924, 43, p. 304.

Quinones.

COOPER. — *Bioch. J.*, 1913, 7, p. 186 ; 1912, 6 p. 362 ; *Brit. Med. J.* 1912, 2 Juin, 1, 8, p. 15.

MORGAN (G.-T.) et COOPER (E.-A.). — Action bactéricide des quinones. *Biochem. J.*, 1921, p. 586.

THALHIMER et PALMER. — *J of Inf. Diseases*, 9, p. 172.

Dérivés nitrosés.

Cooper, Woodhouse, Forstner. — Conditions qui influencent le pouvoir bactéricide. *J. Soc. Chem. Ind.*, Mars 1925, p. 134.

Dérivés de la résorcine.

Johnson (T.-B.) et Lane (F.-W.). — Préparation de quelques dérivés alcoylés de la résorcine. Constitution et propriétés antiseptiques. *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 43, p. 348.

Leonard. — *J. of Am. Med. Assoc.*, 1924, 83, p. 2005.

Nencki. — *Monatsh.*, 1906), p. 1889, 10.

Vermat. — Théorie de la désinfection à la lumière d'après les travaux de Meyer et Overton. *Biochem. Zft.*, 1921, p. 106.

Young, White, Hill et Davis. — Expériences cliniques et de laboratoire sur l'action germicide de certaines substances (surtout sur les injections dans l'urèthre et la vessie) (mercurochrome, violet de gentiane, novarsénobenzol, etc.). *J. of Pharmacology Proc.*, 1924, 23, p. 139.

Coloration vitale.

Ehrlich. — Beitrâge zur experimentellen Pathologie und Chemotherapie, Leipzig 1909. Sonderaodrücke aus dem. IV. Internationalen Kongress f. Irrenpflege 1910.

Ehrlich. — Das Sauerstoffbedurfnis des Organismus. Berlin 1885.

Fischel. — Enzyclopâdie der mikroskopischen Technik (2e édit., Berlin 1910) (Revue de la question).

Goldmann. — *Brun's Beitr. Z. Kl. Chir.*, 1909, bd 64, n°1, 1911 et 1912 ; *Verhand d' Deutsch. Pathol. Gesell.*, 14. Tagung, Erlangen 1910 ;

Goldmann. — Vitalfärbung und Chemotherapie. *B. Kl. W.*, Septembre 1912, p. 36.

Goldmann. — *Centralbl. f. Chirurgie*, 1912, 39, n° 1.

Goldmann. — Neue Untersuchungen über die äussere und innere Secretion des gesunden und kranken Organismus im Lichte der vitalen Färbung. Kapitel XI, 2. Ueber die Wanderung von gewebsbildenden Nährstoffen. *Brun's Beitrage z. Kl. Chir.*, Mars 1912-1909-1911.

Kafka. — *Zur Frage der Permeabilität der Meningen.Med. Kl.*, 1910, p. 63; Die Cerebrospinalflüssigkeit. *Zft. f. die gesamte Neurologie und Psychiatrie*, 1912, 6, nor 4 et 5.

Schulemann. — *Zft. f. Exp. und Ther.*, 1912, pp. 307-323 ; *B. Kl. W.*, 1912, pp. 497-569 ; *Archiv. für mikrosk. Anatomie*, 1912, 79, p. 223 ; *Verhand. d. Schlesischen Gesell. f. vaterl. Kultur (Med. Sekt.)*, 1912; Chemische Constitution und Vitalfärbungsvermögen. *Z. f. Exp. Path. and Th.*, 1912, 11, p. 307 ; Vitalfärbung und Chemotherapie. *Arch. der Pharm.*, 1912, 250, 389, p. 252 ; *Zft. f. expert.* Pathol. and Ther. 1912, 11.

Spielmeyer. — Die Trypanosomenkrankheiten und ihre Beziehung zu den syphilogenen Nervenkr. *Iéna*, 1908.

Werner. — *Lieb. Ann.*, 1911 386 n° 1 et 2.,

Bechold et Ehrlich. — *Hoppe Seyler Z. f. Physiolog. Chem.*, 1906, 46, p. 173; 1906, 47, p. 82; *Z. f. Hyg.*, 1917, 84.

Davis et White. — *J. Urol*, 1918, 11, p. 299.

Graham-Smith. — *J. Hyg. Cambridge*, 1919, 28, p. 1.

Kolle et Wassermann. — *Handbuch der Path. Mikrob.*, 4, 1, p. 226.

Mercure.

Nous ne donnons naturellement pas toute la bibliographie du mercure, mais seulement celle des travaux faits sur l'action thérapeutique ou physiologique d'une série de composés mercuriels.

Blumenthal. — *Biochem. Zft.*, 1911, 35, p. 503 ; *Z. Immunitäts-Forschung*, 1914.

Blumenthal et Oppenheim — Die aromatischen Quecksilber-Verbindungen. *Biochem. Zft.* 1913, 39, 57, p. 261 ; 63, p. 291 ; *D. m W*, 1912, p. 543 ; *Med. Kl.*, 32, 35, 39 ; *Zft. f Imm. und Exp. Ther.*, 1915, 41, p. 47.

Davis, White et Rosen. — *J. Urol.*, 1918, 2, p. 277.

Dimroth. — *Ber.*, 35, pp. 2032-2855 ; *Centralbl.*, 1901, 1, p. 449 ; *Ber.*, 1898, 31, p. 2154.

E. Fischer. — Acide mercure-dipropionique. *Ber. d. d. ch. Ges.*, 1907, 40, p. 386.

Fourneau et Vila. — *J. Ph. et Chim.*, 1912.

Hill et Colstors — Mercurochrome *Bull. John Hopkins Hospital*, 1923, 34, p. 372-3; Mercurochrome. *Rep. of Lab. Am. Med. Association*, 1920, 13, pp. 70-3.

Husgen. — *Biochem. Z.*, 1920, 112, p. 1. D.R.P. 300.561 (Fahlberg et List).

Kolle, Rothermund, etc. — Recherches expérimentales sur l'action thérapeutique de diverses préparations mercurielles contre la spirillose des poules. Berne, *Institut z. Exp Forsch. der Infekt. Krankh*).

Kolmer. — *J. Infect. Dis.*, 1915, XVII, p. 79.

Kolmer, Schamberg, Raiziss. — *J. Infect. Dis.*, 1917 XX, p. 10.

Kronig et Paul. — *Zft. f. Phys. Chem.*, 1896 21 p. 414 ; *Zft. f. Hyg. und Inf. Krankh.* 1897, 25, p. 1

Launoy et Levaditi. — *C. R. Ac. Sc.*, 153, p. 304 ; *C. R. Soc. Biologie*, 1916, 74, p. 18.

Moore and Wassermann. — *I. Am. Med. Ass.*, 1923, 81, p. 1840.

Muller, Schœller, Schrauth. — *Biochem. Zft.*, 1911 p. 381.

Pesci. — *Gazzetta* 22 (1), p. 378 ; 28 (2) p. 445 ; *Beilstein*, 11, p. 312.

Raiziss, Kolmer et Gavron. — Etudes chimiothérapeutiques de dérivés organiques contenant du mercure et de l'arsenic. *J. Biol. Chem.* 1919 40, p. 533.

Schamberg, Kolmer et Raiziss. — *Am. J. Syph.*, 1917, 1, p. 4 ; *J. Infect. Dis*, 1919, XXIV, p. 547 ; *J. Cutan. Dis.*, 1915, XXIII, p. 819 ; *Am. J. Syph.*, 1917, 1, p. 1.

Schrauté et Schoeller. — *Biochem. Zft.*, 32, p. 509 ; 1911, 33, p. 381 ; *Zft. f Hyg und Inf. Krankh.*, 1910, 66, p. 497 et 1912, 70, pp. 21-44 ; *Ther. Monatsh.*, Déc. 1909 ; *Med. Klinik*, 1912, nº 2.

Whitmore. — Organic compounds of mercury. The Chemical Catalog Cº Inc., New-York, Madison Av. (contient à peu près toute la partie chimique).

White. — New organic mercurials ans their therapeutic application. *Ind. Eng. Chem.*, 1924, p. 1034 ; *J. of Am. Ch. Society*, 1920, 42, p. 2355.

White, Hill, Moore, Young. — *J. of Am. Med. Ass.*, 1922, 79, 877.

Young, White, Schwarz. — *J. Am. Med. Ass.*, 1919, 73, p. 1483.

Germanine, 205. Bayer, 309

I. — *Chimie.*

Brevets :

D.R.P. 148.505. — *Gesell. f. chem. Ind., Basel, Friedl.*, 1902-1904, p. 438. Ce brevet, qui est relatif à la préparation de matières colorantes, contient la description de dérivés de l'acide amino-oxynaphtyl-sulfonique de la forme suivante :

Ces corps sont, en somme, des urées de la p-phénylène-diamine et de l'acide aminonaphtolsulfonique. (Voir Brevet français, nº 297.367 et son brevet d'addition du 16 Juillet 1900, Brevet français, nº 309.794.)

D.R.P.151.017. — *Gesell. f. chem. Ind., Basel, Friedl.*, 1902-1904, p. 439. Ce brevet a pour objet la préparation de matières colorantes provenant des acides aminoarylaminosulfoniques. Les matières premières sont les produits de condensation du chlorure de nitrobenzoyle ou de l'acétylaminobenzoyle avec les acides aminonaphtolsulfoniques.

D.R.P.240.827. — Bayer, *Friedl.*, 1910-1912, p. 193. Préparation des dérivés aminobenzoylés de l'acide aminobenzoyl-2-amino--5-naphtol-7-sulfonique.

D.R.P.248.383. — *A.F.G.A.*, *Friedl.*, 1912-1914, p. 443. Obtention de l'urée et de la thiourée provenant de la condensation par le phosgène de 2 mol. de dérivés complexes des acides aminonaphtolsulfoniques.

D.R.P.252.159. — Bayer, *Friedl.*, 1912-1914, p. 225. (Voir également D.R.P. 230.595, vol. X, p. 915.) Obtention des dérivés aminobenzoylés de l'acide aminobenzoyl-2-amino-5-naphtolsulfonique.

D.R.P.254.510. — Bayer, *Friedl.*, 1912-1914, p. 224. Obtention des produits de condensation de la benzidine avec les acides naphtolsulfoniques.

D.R.P.266.356. — *Ges. Chem. Ind., Basel, Friedl.*, 1912-1914, p. 448, Produit de condensation (urée) entre les acides naphtolaminosulfoniques et certains diazos, du type :

R—N=N.R.NH.CO.NH

D.R.P.278.122. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 185. Les dérivés aminobenzoylés des acides amino-naphtolsulfoniques, traités par le phosgène dans certaines conditions, fournissent des urées qui ont une action trypanocide.

D.R.P.284.938. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 186. Dans la préparation des urées décrites dans le brevet 278.122, on peut remplacer les restes aminobenzoïques par les restes aminobenzolsulfoniques.

D.R.P.288.272. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 189. Dans les brevets précédents, on peut remplacer l'aminobenzol par des acides aminocinnamiques, aminochlorophénylacétiques, etc.

D.R.P.288.273. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 191. Les brevets 278.122, 284.938, 288.272 portaient sur les dérivés des acides 1-8-aminonaphtolsulfoniques. On peut mettre en œuvre également les acides *a* et *b*-naphtylaminosulfoniques. qui semblent donner des produits tout aussi intéressants.

D.R.P.289.107. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 195. Urée de l'acide m-aminobenzoyl-1-amino-8-chloronaphtalène-3-6-disulfonique, etc.

D.R.P.289.163. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 130. Obtention des urées et thiourées de la série aromatique.

D.R.P.289.270. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 197. On peut remplacer l'aminobenzoyle par l'amino-naphtoyle et le CO par CS.

D.R.P.289.271. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 200. A la place de l'acide H, on peut employer un autre acide aminonaphtoldisulfonique, par exemple le 2 amino-8-naphtol-3-6-disulfonique.

D.R.P.289.272. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 202 (284.938, 288.272, 288.273, 289.107, 289.270, 289.271). Préparation des urées et thiourées de la série naphtalénique. On peut remplacer les acides amino-sulfoniques par leurs produits de condensation avec la para-phénylènediamine en présence de phosgène.

D.R.P.291.351. — Bayer, *Friedl.*, 1914-1916, p. 128. Préparation d'urées et de thoiurées de la série aromatique.

ANON. — « 205 Bayer ». *Ther. Halbmon*, p. 585 ; *Berl. kl. Woch.*, 1920, nº 35, 15 Octobre 1920.

ANON. — « 205 Bayer ». *Brit. med. Journ.*, 1922, p. 569.

BACHMANN, DOIS et OYARZABAL. — Bayer 205 und die Behandlung der Infektionskrankheiten, hervorgerufen durch *Trypanosoma equinum. Prensa medica Argentina*, 10 Mars 1922.

BAERMANN. — Traitement du surra par le 205. *Archiv. f. Sch. u. Tr.*, 1923, 27, nº 6, p. 210.

BALOZET, LAVIER et VELU. — Traitement d'un cheval douriné, *Ann. Paras. hum. et comp.*, 1923, 1, p. 70 ; *Bull. I. P.*, 1924, p. 538.

BRUMPT (E.). — Mode d'action du 205 Bayer sur les infections mortelles dues au *Tr. inopinatum* chez la grenouille verte (*Rana esculenta*), *Ann. Paras. hum. et comp.*, 1er Août 1923, p. 252 ; *Bull. I. P.*, 1924, p. 542.

BRUMPT et LAVIER. — Mode d'action du 205 Bayer sur divers hématozoaires, trypanosomes, piroplasmes, theileries, anaplasmes. *Bull. Soc. Path. exot.*, 12 Juillet 1922, 15, nº 7, p. 613.

BRUMPT et LAVIER. — Un nouveau traité de médecine, fascicule V, maladies infectieuses et parasitaires (fin), 1922, p. 297.

COLLIER (W.-A.). — Untersuchungen über die Festigung von Tsetsetrypanosomen gegen Bayer 205 und Arsenikalien, *Arbeit. aus. d. Staatsinst. f. exp. Ther.*, etc., Heft 17, 1924.

DALE. — Speech to the Royal Institution. (Voir ref. *Brit. med. Journ.*, 1922, 1, Mai 1922, p. 807.)

DERVISH et LAIGRET. — Contribution à l'étude des modes de disparition des trypanosomes de souris sous l'action de divers médicaments actifs : émétique, 205 Bayer, 189.

DIOS. — Essais de traitement du Mal de Caderas par le 205 Bayer.

DUNCAN et MANSON-BAHR. — The action of B. 205 on the tissues in fatal cases of kala-azar in trypanosomiasis, *Trans. R. Soc. Trop. Méd. et Hyg.*, 13, p. 392 ; *Bull. I. P.*, 1924, p. 544 ; *C. R. Soc. biol.*, 1924 nº 30, p. 1032.

ELLINGER. — Neue Behandlungsmethode gegen die Beschalseuche der Pferde. *Berl. tier. Woch.*, 1920, p. 492.

ELLINGER. — Ueber die Heilung des bösartigen Katarrhalfiebers des Rindes mit Bayer 205. *Berl. tier. Woch.*, 1921, nº 41, p. 483.

FUHRER et PFEILER. — Versuche zur Behandlung der Beschalseuche mit Naganol in der Praxis. *Mitteilungen der Tierseuchenstelle des thüringischen Landesames f. Viehversich.* Iéna, 1920-21, 1, nºˢ 11 et 12.

FOURNEAU. — Chimiothérapie des trypanosomiases. *Paris Médical*, 1923, 13, nº 51, p. 501.

FOURNEAU, M. et Mme TRÉFOUEL. — Sur une nouvelle série de médicaments trypanocides. *C.R. Ac. Sc.*, Février 1924, 178, p. 675.

FOURNEAU, M. et Mme TRÉFOUEL. — Recherches de chimiothérapie dans la série du 205 Bayer *Ann. I. P.*, Février 1924, 38, p. 81.

HANDEL et JOETTEN. — Ueber chemotherapeutische Versuche mit 205 Bayer, einem neuen Trypanozidenmittel von besonderer Wirkung, *Berl. k., Woch.*, Août 1920, 57, p. 821. (Voir *Bull. Inst. Pasteur*, 28 Février, 1921, nº 4, p. 131. ; *Med. Sc. Abst. and Reviews*, Mars 1922, 5, nº 6, p. 519.)

HAUBOLD. — Ueber Erscheinungen und Behandlung der Beschalseuche. *Deut. tier. Woch.*, 1922, nº 31, p. 397.

HERZOG et LAVIER. — Traitement d'un cas de debad du dromadaire par le 205 Bayer. *Ann. Paras. hum. et comp.* 1923, 1, p. 73 ; *Bull. I. P.*, 1924, p. 538.

HESSELBACH. — Die Trypanozidewirkung von 205 Bayer auf *Trypanosoma equiperdum. Centr. f. Bakter*, 1922, 1 Abtlg., 89, fasc. 4, p. 48.

HEYMANN. — Sur des combinaisons actives, du point de vue chimiothérapeutique, en particulier sur le 205 Bayer. *Zeit. f. angew. Chem.*, 1924, 37, p. 585 ; *Pharm. Monatsh*, 1924, 5, p. 139.

ILOVAISKY et ZEISS. — Action du 205 Bayer sur la trypanosomiase du chameau. *Arch. Schiffs-Trop. Hyg.*, 1924, 28, p. 7.

ISHIMORI. — Sur l'influence des alcalis et des acides sur la toxicité et l'action thérapeutique de diverses substances chimiques. *Zeit. f. Hyg. u. Infektionskr.*, Mai 1924, p. 323.

JENSEN. — The cure of sleeping sickness. *Brit. med. J.*, 1921, nº 3176, p. 814.

KING. — 6th annual report of the Soc. of Chem Ind. (Voir *Brit. med. Journ.*, 1922, 2, p 569)

KLEINE — On a recent expedition to Africa to investigate the action of 205 Bayer in trypanosomiasis *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.*, 1924, 18 p 445 ; *Bull I. P.* 1924 p 535 ; Action du 205 Bayer sur les trypanosomiases *Lancet* 1924 1, p 384

KLEINE et FISCHER. — Bericht uber Prüfung von Bayer 205 in Afrika *Deut. med. Woch.*, 22 Décembre 1922, nº 51, p 1693 ; *Deut. med. Woch.*, Août 1923, p. 1039.

KOLLE (W.). — Ueber den chemotherapeutischen Wirkungsvorgang une die Arzneifestigkeit bei Bayer 205 und anderen chemischen Stoffen. *Arbeit. aus. d. Staatsinst. f. exp. ther.*, etc., Heft 17, 1924.

Lavier et Velu — Traitement des trypanosomes à *Tr. Marocanum* par le 205 B. *An u. Paras. hum et comp.*, 1923, 1, p. 71 ; *Bull. I. P.*, 1924, p. 538.

Leupold (Fr.). — Gewinnung und Eigenschaften von Bayer 205 festen Trypanosomenstämmen. *Arbeit. aus d. Staatsinst. f. exp. ther.*, etc., Heft 17, 1924.

Lichtenheld. — Ueber Nagana (Tsetse) und Beschalseuche, insbesondere über Behandlung erkrankter Pferde. *Berl. tier. Woch.*, 1921, 161

Linderberg. — Sur le traitement de la leishmaniose brésilienne par le 205. *Archiv. f Sch. u. Tr.*, 1923, 27, p. 64.

Low. — A second series of cases of human trypanosomiasis treated by Bayer 205. *Trans. Roy. Soc. Trop. Méd. et Hyg.*, 1923, 16, p. 464 ; *Bull. I. P.*, 1924, p. 540.

Low et Manson-Bahr. — Preliminary note on the therapeutic action of 205 Bayer in 9 cases of human trypanososomiasis. *Lancet*, 16 Décembre 1922, p. 1265.

Low et Manson-Bahr. — The treatment of human trypanosiamis by « Bayer 205 ». *Trans. Roy. Soc. of Trop. Med. and Hyg.*, Janvier 1923, 16, nº 7, p. 339 ; *a)* Stevenson. — Note on the pathological changes of the brain in a case of sleeping sickness. *Ibid.*, p. 384 ; *b)* Wenyon. — Note on the trypanosomial action of the serum and erebrospinal fluid of cases of human trypanosomiasis treated with 205 and on a strain of *Tr. rhodesiense. Ibid.*, p. 389 ; *c)* Thomson et Robertson. — The action of the urine of a human patient treated with Bayer 205 on a infection of *Tr. rhodesiense* in an experimental animal.

Mayer. — Ueber intralumbale Behandlung mit Bayer 205 bei Trypanosomen-krankheiten. *Archiv. f. Schiffs-u. Tropenhygiene*, Décembre 1921, 25, nº 12, p. 375.

Mayer. — Richtlinien f. die Anwendung von 205 bei Trypanosomenkrankheiten. *Archiv f. Sch. u. Trop.*, 1922, 26, nº 2, p. 33.

Mayer. — Ueber orale Behandlung und Prophylaxie der Trypanosomenkrankheiten mit 205. *Münc. med. Woch.*, 12 Mai 1922, 69, nº 19, p. 702.

Mayer. — Ueber Resorption und Wirkung des Trypanosomenheilmittels 205 bei innerlicher Behandlung. *Archiv f. Sch. u. Trop.*, Août 1922, 26, nº 8, p. 237.

Mayer. — Ueber das neue Trypanosomenheilmittel 205 *u.* seine Bedeutung fur die chemotherapeutische Forschung. *Deut. med. Woch.*, 6 Octobre 1922, p. 1335.

Mayer. — Acerca del nuevo remedio tripanosomiasico Bayer 205 en el hombre y en los animales. *Rev. med. de Hamburgo*, 1922, nº 8.

Mayer. — Bemerkungen zu der Arbeit : « Ein Fall von einer gewissen « 205 Festigkeit » bei einer von Beschalseuche kranken Stute », von Walther und Pfeiler, in Nr 14, *Zeit. Deut. tier. Woch.*, 1922, nº 23, p. 287.

Mayer et Menk. — Ueber die Ausscheidung von Bayer 205 in wirksamer Form im Harn behandelter Menschen und Tiere. *Archiv f. Sch. u. Tr.*, Décembre 1921, 25, nº 12, p. 376.

Mayer et Menk. — Beitrag z. Behandlung d. Schlafkrankheit mit 205 und dessen Verhalten im menschlichen Korper. *Archiv f. Sch. u. Tr.*, Août 1922, 26, nº 7, p. 208.

Mayer et Menk. — Ueber Resorption und Wirkung des Trypanosomenheilmittels 205 Cei innerlicher Behandlung. *Arch f. Sch. u. Tr.*, Août 1922, nº 8, p. 237.

Mayer, Nast et Zeiss. — *Berl. tier. Woch.*, 1921, nº 16.

Mayer et Zeiss. — Versuche mit einem neuen Trypanosomenheilmittel 205 Bayer bei Menschen und tierpathogenen Trypanosomen. *Archiv f. Sch. u. Tr.*, Septembre 1920, 24, nº 9, p. 257.

Mayer et Zeiss. — Nuevas investigaciones sobre el Bayer 205 recientamente descubierto para combatir el tripanosoma. *Revista medica de Hamburgo*, 1921, 2, nº 5, p. 147 ; (Ref. : *Arch f. Sch. u. Tr.*, 1921, 26, nº 2, p. 33.)

Mayer et Zeiss. — Weiteres über die Wirkung Bayer 205 serum (Menschen-serum). *Archiv f. Sch. u. Tr.*, Juin 1921, 25, nº 5, p. 149.

Mayer et Zeiss. — Ueber die Wirksamkeit des Serums mit Bayer 205 vorbehandelter Kaninchen. *Archiv f. Sch. u. Tr.*, Septembre 1921, 25, nº 9, p. 259.

Mayer, Zeiss, Giemsa et Halberkann. — Weitere Beobachtungen über das Verhalten des neuen Trypanosomenheilmittels Bayer 205 im Blute. *Archiv f. Sch. u. Tr.*, Juin 1922, 26, nº 5, p. 140.

Menk. — Zur Behandlung der afrikanischen Schlafkrankheit mit 205 Bayer. *Münch. med. Woch.*, 5 Janvier 1923, nº 1, p.p 18-19.

Mesnil, Blanchard, Lefrou. — Le 205 et les infections à *Tr. gambiense. Bull. Soc. Path. Ex.*, 1923, 16, p. 780.

Morgenroth et Freund. — Ueber die Wirkungsweise von 205 Bayer bei der experimentellen Trypanosomeninfektion der Maus. *Kl. W.*, 3e année, 1924, nº 2, p. 53.; *Bull. I.P.*, 1924, p. 542.

Miessner. — Bekämpfung der Trypanosomiasen, insbesondere der Beschalseuche, mit B. 205. *Deut. tier. Woch.*, 1922, nº 41.

Miessner et Barge. — Chemotherapeutische Versuche mit 205 bei Beschalseuche. *Deut. tier. Woch.*, 3£ Mai 1921, nº 11, p. 133. (Ref. *Bull. I.P.*, 30 Mai 1921, 19, nº 10, p. 380.)

Miessner et Schrape. — Ein Fall von Pferdepiroplasmose *(Nuttallia equi)* nebst Behandlung des « Mal de Caderas ». *Boletin de la Soc. Ganaderia del Paraguay*, 1922, nº 6.

Migone et Osuna. — Tratamiento del « Mal de Caderas » de los equidos con el nuevo producto 205 B. *Archiv f. Sch. u. Tr.*, 1922, 26, p. 289.

Mollow. — Ueber einen Fall von Kala-azar, behandelt mit 205 Bayer. *Archiv f. Sch. u. Tr.*, Octobre 1922, 26, nº 9, p. 273.

Muhlens et Menk. — Ueber Behandlung von menschlicher Trypanosomiasis mit Bayer 205. *Münch. med. Woch.*, 18 Novembre 1921, nº 46, 68, p. 1448.

Nuttal et Hadwen. — The successful drug treatment of canine piroplasmosis together with observations upon the effects of drugs on piroplasma canis. *Parasitology*, 2, p. 156.

Osana. — La cure del « Mal de Caderas ». *Folka medica*, 15 Mars 1922.

Pfeiler. — Ueber bisher in der Behandlung der Beschalseuche mit 205 Bayer gemachte Erfahrungen (5), 1. *Mitteilungen d. Tierseuchenstelle d. thüringischen Landesamtes f. Viehversich.*, Iéna, 1920-21, 1, nº 5. (Ref. : *Centr. f. Bakter.* Orig. 88, p. 53.)

Pfeiler. — Prophylaxie der Beschalseuche (8). *Ibid*, 1920-21, nº 8.

Pfeiler. — Kasuistische Mitteilungen uber ein anscheinendes Versagen der Bayer 205 Behandlung bei an natürlicher Beschalseuche leidenden Pferden. *Centr. f. Bakter.*, Orig., 14 Mars 1922, 88, nº 1, p. 48.

Proscholdt. — Versuche mit « 205 » und « Bayer 1037 » gegen Hâmoglobinurie der Rinder. *Deut. tier. Woch.*, 1922, 30, nº 47, p. 613.

Rodenwaldt. — Traitement du surra du cheval des Indes Néerlandaises par le 205 Bayer. *D. tier. W.*, 22 Septembre 1923 ; *Bull. I.P.*, 1924, p. 539.

Rodenwaldt et Douwes. — Sur l'emploi du 205 dans le traitement du surra des chevaux aux Indes Néerlandaises. *Archiv f. Sch. u. Tr.-Hyg.*, 1923, 27, p. 305.

Ruppert. — Sur les modifications du quotient chimiothérapeutique suivant l'espèce animale. *Archiv f. Sch. u. Tr.-Hyg.*, 1923, 27, p. 273.

Salfelder. — Epidemiologische und klinische Beobachtungen sowie chemotherapeutische Versuche bei der in Thüringen in den Jahren 1919-1921 herrschenden Beschalseuche der Pferde. *Dissertation der tierârztl. Hochschule*, Leipzig, 1922.

Schmidt (E.) et M. de Oliveira. — Le Mal de Caderas et son traitement par le 205 B. *Archiv Sch. Trop. Hyg.*, 1924, 28, p. 92.

Schrape. — Zur Behandlung dourinekranker Tiere mit 205. *Dissertation der tierârztl. Hochschule zu Hannover*, 1921.

von Schuckmann. — Ueber die Einwirkung von 205 Bayer auf Trypanosomen ausserhalb des Tierkorpers. *Centr. f. Bakt.*, Orig. 8 Juillet 1921, 86, nº 6, p. 485.

Schwarzel. — Behandlungsversuche mit 205 bei der ansteckenden Blutarmut der Pferde. *Mon. f. prakt. Tierheilkunde*, 1921, nº 2.

Sei (Shigemoto). — Action du 205 sur le sang. *Archiv f. Sch. u. Tr.*, 1923, 27, nº 4, p. 130.

Sei (Shigemoto). — Recherche du 205 Bayer dans les organes. *Ibid.*, 1923, p. 257.

Sei (S.). — Action prophylactique du 205 Bayer. *Arch. f. Sch. et Trop. Hyg.*, 17, nº 10, p. 384 ; *Kl. W.*, 1924, nº 30, p. 1375.

Sei. — Modifications morphologiques des trypanosomes par le 205 Bayer. *Zft. f. Hyg.*, 1924, 100, nºº 3-4 ; *D.m.W.*, 1924, nº 7, p. 221.

Steffan. — Morphologische Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Heilmittel auf Trypanosomen. *Z. Hyg.*, 1922, 96, fasc. 3.

Stephens et York. — A case of sleeping sickness (*T. gambiense*) treated by 205 Bayer. *Annals of Trop. Med. a. Paras.*, 1922, 16, nº 4, p. 421.

Steppuhn (O.) et Brychonenko. — Action du 205 Bayer sur la coagulation du sang *in vivo* et *in vitro*, *Biochem. Zeit.*, 1923, 140, pp. 1-2.

Steppuhn et Utkin-Ljubowzow. — Méthode de recherche quantitavive du 205 Bayer ; *Kl. W.*, 1924, nº 4, p. 154.

Steppuhn, Zeiss et Brychonenko. — Recherches biochimiques sur le 205 Bayer (communication préalable). *Archiv f. Sch. u. Tr.*, 1923, 27, nº 6, p. 206.

Velu, Barotte, Balozet, Lavier. — Au sujet d'accidents consécutifs aux injections de 205 Bayer, chez les étalons douriés. *Ann. Parasit. hum. et comp.*, 1925, nº 1, p. 12.

Velu, Barotte, Lavier. — Le 205 Bayer dans la thérapeutique des trypanosomiases animales au Maroc *Ann. Parasit. hum. et comp.*, 1925, nº 1, p. 1.

Walther et Pfeiler. — Ein Fall einer gewissen 205 Festigkeit bei einem von Beschalseuche krankem Pferde. *Deut. tier. Woch.*, 1921, nº 14, p. 185.

Walther et Pfeiler. — Ein Fall von einer gewissen 205 Festigkeit bei einer von Beschalseuche kranker Stute. *Deut. tier. Woch.*, 1922, nº 14, p. 173.

WEICHBRODT. — « Bayer 205 », *Berl. klin. Woch.*, 1er Octobre 1921, nº 2, p. 34. (Ref. : T.D.B., Février 1922, 19, nº 2, p. 133.)

WENYON. — The action of Bayer 205 on *Trypanosoma equiperdum* in experimentally infected mice. *Brit. med. Journ.*, 5 Novembre 1921, p. 746.

YORKE. — The treatment of a case of Rhodesian sleeping sickness by the preparation known Bayer 205. *Annals of Trop. Med. a. Parasit.*, 28 Mai1921, 15, nº 4, p. 479.

YORKE. — The search for specific remedies. *Brit. med. Journ.*, 20 Mai 1922, p. 807.

YORKE. — Bayer. *Brit. med. Journ.*, 23 Septembre 1922, p. 569.

YORKE (W.). — The treatment of kala-azar by 205 Bayer. *British Med. J.*, Mars 1923, p. 370 ; *Bull. I.P.*, 1924, p. 543.

Ouvrages, Publications, Mémoires sur des sujets divers

FOURNEAU. — État actuel de la chimiothérapie. (Conférence, Déc. 1924.) *Bull. Soc. Ch.*, 1925, nº 1, p. 1.

FOURNEAU. — Préparation des médicaments organiques : Baillière, Paris, 1921 ; Ed. espagnole, Calpe, Madrid, 1921 ; Churchill, London, 1924.

Bismuth.

LEVADITI. — Le bismuth dans le traitement de la syphilis. (Masson) 1924.

MERCK. — Wismuth Verbindungen (Merck-Darmstadt).

SCHMIDT. — *A.*, 1920, 421, p. 214 ; *Habilitationsschrift*, Dresden, 1920.

ROSENHEIM et VOGELSANG. — *Z. a. Ch.*, 1906, 48, 205 bes., p. 212.

GIEMSA. — *M. m. W.*, 1922, 41, p. 1452.

GIEMSA et SEI. — *Arch. f. Sch. und Trop.*, 1924, 28, p. 20.

GIEMSA et WEISE. — *Kl. W.*, 1923, 2, p. 1258.

SEI. — *D. m. W.*, 1923, 49, p. 1327 ; *Arch. f. Derm. and Syph.*, 1924, 146, p. 48.

Emétine.

DALE et DOBELL. — Dysenterie amibienne. *Bull. Inst. Past.*, 16, 523.

MACHT et WEINER. — Action des alcaloïdes de l'opium sur le *T. Brucei*. *Proc. Soc. for Exp. Biol. and Med.*, Novembre 1918, 16, p. 26.

PYMAN et WENYON. — Action de certains dérivés de l'émétine sur les amibes. *J. of Pharmac. and Exp. Ther.*, Octobre 1917, 10, p. 237.

Céphéline.

PYMAN et WENYON. — Pharmacological studies of the Ipecac alkaloids and some synthetic derivatives of Cephaeline. *J. of Pharmac. and Exp. Ther.*, 1917, 10.

WALTERS et KOCH. — I. Studies on Toxicity. *J. of Pharmac. and Exp. Ther.*, 1917, 10, p. 73.

WALTERS, ECKLER, KOCH. — II. Emetic effect and irritant action. *J. of Pharmac. and Exp. Ther.*, 1917, 10, p. 185.

WALTERS, BAKER et KOCH. — III. Protozoocidal and Bactericidal action. *J. of Pharmac. and Exp. Ther.*, 1917, 10, p. 341.

Arsenic

KOLLE et ZIELER. — Handbuch der Salvarsantherapie. — Urban und Schwarzenberg, Berlin 2. vol.

LE PROBLÈME DE L'AZOTE

PAR MR. FRANCESCO GIORDANI,

§ 1. — LE PROBLÈME DU PAIN ET LE PROBLÈME DE L'AZOTE

Si l'on met à profit les données recueillies dans l'*Annuaire de Statistique Agricole,* publié par l'Institut International d'Agriculture, à Rome, pour l'année 1923, l'ancien « problème du blé », déjà posé par CROOKES en 1898, peut être envisagé à la lumière des faits les plus récents.

De 1874 à 1923, le nombre des consommateurs de pain a pour ainsi dire quadruplé (étant passé de 510 millions à 1.839 millions), alors que la superficie cultivée pour la production du blé a augmenté d'à peine 50 % (étant passée de 64 millions d'hectares à 100 environ).

Sans vouloir pousser trop loin l'extrapolation, et sans arriver aux conséquences extrêmes, il y a lieu d'examiner le phénomène qui s'est manifesté en ces dernières années, sous l'aiguillon de la nécessité, pour pallier au déficit de certaines sources essentielles de ravitaillement.

Les chiffres publiés par l'Institut International d'Agriculture démontrent que de 1913 à 1923, malgré la guerre mondiale, le nombre des consommateurs de pain s'est accru de 3,3 %, en même temps que la superficie cultivée pour la production du blé est tombée de 103.812.166 hectares à 100.021.087 (suit une diminution approchant de 4 %). Il est vrai qu'en même temps la Russie à elle seule accusait une diminution de près de 14 millions d'hectares, et que, sans l'écroulement de la Russie, on eût pu enregistrer un accroissement.

Mais ce qui est le plus symptomatique, c'est le fait que, concurremment avec le désastre russe et avec les conséquences que la nouvelle loi agraire sur le fractionnement des latifundia a eues en Roumanie, en dépit des efforts de tous les gouvernements, on n'est pas parvenu à combler le vide qui s'est manifesté.

Cette simple constatation nous dispense de nous embarquer dans de longues discussions sur les critiques qu'a essuyées CROOKES, à propos de sa méthode de calcul de l'extension des terres cultivables. Il est un fait certain, c'est qu'il est très difficile d'augmenter la superficie des terres cultivées pour la production du blé, suivant la proportion des besoins, même quand on se trouve, comme c'est le cas actuellement, loin de la saturation. Aux États-Unis, on a obtenu, grâce à un effort véritablement digne de louange, ce résultat que la superficie cultivée pour la production du blé passât de 19 millions d'hectares, durant la guerre, à 25.777.134 hectares en 1921 ; toutefois, dès 1924, cette superficie était déjà retombée à 21,9 millions d'hectares, et les autorités compétentes affirment qu'elle doit continuer à décroître, tant du fait des conditions géographiques que du fait des conditions météorologiques.

Aujourd'hui, plus encore que par le passé, la solution du problème ne peut être trouvée que dans l'accroissement de la production par unité. Or, un facteur essentiel de cette augmentation, c'est l'emploi des engrais azotés, en quantités adéquates aux besoins.

L'azote est un constituant de tous les tissus animaux et végétaux ; c'est donc un élément indispensable à la vie. La nature a très heureusement réussi à assurer le cycle de l'azote, sur la terre, au moyen des bactéries qui vivent sur les légumineuses et qui servent d'intermédiaires

entre l'atmosphère et les êtres organisés supérieurs. L'azote organique que ces bactéries accumulent dans leurs organismes est converti en azote ammoniacal au cours de la décomposition putride des substances albuminoïdes, et peut être transformé en azote nitrique assimilable, par l'action des bactéries nitrifiantes.

Au cours de ce cycle, une partie de l'azote ammoniacal s'est fixé, pendant les époques géologiques, sous forme d'azote organique fossile, et une partie de l'azote nitrique a pu être fixé sous forme de sels, que des conditions climatologiques spéciales ont conservés jusqu'aujourd'hui.

Ces réserves, accumulées et convenablement utilisées, peuvent être remises dans le cycle par l'action de l'homme, ce qui accélère le rythme du cycle naturel, suivant les besoins toujours croissants.

On a pu, par ce moyen, jusqu'il y a peu d'années, parvenir à accroître la fumure azotée. Mais les réserves que la nature a accumulées pour nous sont bien peu de chose, en face des besoins sans cesse croissants, comme nous le montrerons tout à l'heure : il faut donc trouver un procédé permettant de renforcer l'action des bactéries des légumineuses, pour extraire de l'air, directement, l'azote nécessaire, et pour le fixer sous forme d'ammoniaque, ou du moins sous forme de produits susceptibles de fournir facilement cette dernière. Le mieux serait, d'ailleurs, de fixer directement ou indirectement l'azote à l'état nitrique, en l'apportant sur le sol sous cette forme assimilable.

Un premier procédé pour y arriver est déjà indiqué par les phénomènes naturels. Les décharges électriques de l'atmosphère provoquent la combinaison entre l'azote et l'oxygène, en donnant lieu à la formation d'oxydes nitreux, que l'eau de pluie dépose sur le sol sous forme d'acide nitrique ou d'acide nitreux, ou enfin sous forme de sels d'ammonium. D'après des expériences très minutieuses exécutées au parc de Montsouris, à Paris, en se basant sur la moyenne des valeurs obtenues pour quatorze années consécutives, on aurait une quantité d'acide nitrique de 4 kgr. par hectare, par an. Cette proportion est beaucoup plus élevée dans les régions tropicales, et atteint 16 kgr. 9 dans l'île de la Réunion (MÜNTZ et MERCANO).

Il est certain que le problème de la fertilité du sol ne se réduit pas exclusivement à un problème de fumure, non plus que le problème de la fumure ne se réduit à un problème d'azote. Il n'en subsiste pas moins que les divers éléments fertilisants doivent tous être fournis au sol suivant des proportions déterminées, faute de quoi l'excès d'action fertilisante de l'un des facteurs se trouve annulé par le déficit d'un autre.

Ce point important de la statique agronomique est connu sous le nom de « loi du minimum », que l'on énonce comme suit : « *la plante règle son propre développement suivant l'élément le moins abondamment représenté* ».

En d'autres termes, et en ayant recours à l'ingénieuse image de DOBENECK, on peut dire que chacun des facteurs de la production est représenté par une douve, dont la hauteur indique la part maximum que le facteur en question peut apporter à la production. Si avec toutes les douves on forme un tonneau, la capacité de ce dernier sera évidemment déterminée par la dimension de la douve la plus courte ; et c'est cette capacité idéale qui représente la production maximum qu'il est possible d'obtenir. Il est évident, d'après cela, que tant qu'une douve demeure courte, l'allongement des autres ne se traduit par aucun avantage.

Ce n'est pas ici le lieu de discuter la portée exacte de la « loi du minimum », ni sa représentation analytique ; ce qui nous intéresse, c'est son contenu essentiel, c'est-à-dire qu'aussi longtemps que nous n'aurons pas augmenté parallèlement la dose de tous les éléments fertilisants sous une forme assimilable, nous n'aurons pas atteint notre but.

L'engrais artificiel doit apporter au sol les trois éléments fondamentaux : potassium, phosphore, azote. Pour ce qui est des deux premiers, les réserves naturelles sont telles qu'elles ne suscitent aucune préoccupation ; mais il n'en est pas de même pour le dernier de ces éléments, dont les réserves naturelles sont très rares, si l'on fait abstraction de l'atmosphère,

qui en contient environ 7,5 millions de tonnes par km² de superficie du globe, ce qui correspond à une réserve totale de $3{,}6 . 10^{15}$ tonnes. Cette réserve est pratiquement inépuisable, étant donné que l'azote, après avoir parcouru son cycle, retourne dans l'atmosphère sous forme d'élément, grâce à l'action destructive des ferments dénitrifiants.

On a calculé que seuls quelques millionièmes de cette énorme quantité sont en circulation sur notre planète, dans les tissus des êtres organisés, sous forme de protéines, qui, à côté de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de faibles quantités de soufre et de phosphore, contiennent en moyenne 10 % d'azote.

En même temps un dixième de la quantité susdite, soit environ 10^8 tonnes, se trouve sur notre planète sous forme de détritus organiques, d'où l'on retire les engrais naturels. L'utilisation d'une partie de ces détritus constitue certainement la contribution la plus importante au maintien du cycle de l'azote ; mais une telle utilisation, outre qu'elle est forcément limitée, est encore réalisée, dans la plupart des cas, d'une façon peu rationnelle. En ces dernières années, le problème de l'utilisation rationnelle des engrais organiques naturels a reçu une impulsion remarquable, à cause des besoins créés par la guerre ; et il est certain que dans cette direction, on pourrait encore réaliser de très grands progrès.

Mais l'intensification des cultures et les problèmes de transport qui s'y rattachent, exigent l'application directe de produits azotés facilement assimilables ; et il est hors de doute que la vraie solution réside dans l'emploi des nitrates et des sels ammoniacaux. C'est pourquoi, aujourd'hui, on cherche à fabriquer des engrais synthétiques à teneur très élevée en azote, tels que le nitrate d'ammonium et l'urée.

§ 2. — LES RÉSERVES NATURELLES D'AZOTE A L'ÉTAT FOSSILE.

Comme nous l'avons indiqué, pendant les époques géologiques, une partie de l'azote en circulation a été fixée sous forme d'azote fossile minéral et d'azote fossile organique.

Les premières réserves, qui sont les plus intéressantes, en ce sens qu'elles donnent l'azote sous forme directement assimilable, sont celles qui se sont le plus difficilement conservées. En pratique, ce n'est que dans l'Amérique du Sud, sur les côtes de l'Océan Pacifique, entre le 19e et le 21e parallèle, que le concours de conditions géologiques et climatologiques spéciales a contribué à conserver l'unique réserve d'azote nitrique en grande partie sous forme de nitrate de sodium.

Plus importantes sont les réserves d'azote accumulées sous forme organique dans les diverses espèces de charbon fossile.

On peut tabler sur les teneurs moyennes en azote suivantes :

Anthracites	0.1 à 0.5 %
Houille	0.5 à 1.5 %
Lignites	0.5 à 2.0 %
Tourbes	0.5 à 1.0 %

Pour ce qui est du dernier de ces produits, il n'y a pas lieu d'en faire grand état, vu qu'il est, comme on le sait, extrêmement malaisé d'en tirer parti industriellement, à cause de son énorme teneur en eau (jusqu'à 92 %), et bien qu'à son utilisation se rattache également l'amélioration, au point de vue agricole, des terrains d'où l'on extrait la tourbe. Mais les essais entrepris sur une grande échelle, en particulier en Allemagne et en Italie, n'ont pas eu de succès industriel.

La réserve d'azote contenue dans les combustibles est certainement des plus importantes, mais elle est difficilement utilisable.

En premier lieu, il faut considérer qu'en vue de la grande importance économique des combustibles fossiles, il ne faut guère espérer en accélérer le rythme d'extraction et d'utilisation dans le but exclusif de récupérer l'azote qu'ils contiennent. D'autre

part, en dépit des projets séduisants qui ont été mis en avant, au sujet de la convenance de distiller les charbons gras avant de les utiliser, il est fort improbable qu'on arrive à modifier notablement la situation actuelle. Aujourd'hui, sur $1,2.10^9$ tonnes de charbon extraites, on récupère moins de 500.000 tonnes d'azote sous forme d'ammoniaque, c'est-à-dire environ 5 % de ce qu'il contient (en tablant sur une teneur moyenne de 1 %) et à peine 20 % de la quantité qu'il serait possible de retirer. Dans la distillation du charbon fossile, le rendement moyen est de 10 à 12 kgr. de sulfate d'ammonium par tonne. D'autre part, on a fait un grand pas en avant, si l'on considère que d'une récupération d'azote comme sous-produit, de 272.000 tonnes, en 1912, on est passé en 1920 à une capacité de production de 413.000 tonnes.

Si l'on considère que les besoins globaux d'azote, en cette même année 1920, ont atteint 1.555.300 tonnes, dans lesquelles le sulfate d'ammonium a contribué à lui seul pour 26,6 %, et si l'on tient compte de ce fait, indiqué plus haut, que ce produit ne pourra que difficilement suivre le rythme croissant de la demande de l'agriculture, on en conclut immédiatement que la solution du problème de l'azote doit être cherchée ailleurs.

D'après les calculs présentés au cours du Congrès de Géologie de 1923 (tenu au Canada), les réserves actuelles en charbon pourront encore suffire pendant six mille ans, en admettant que la consommation se maintienne au taux actuel.

Mais tenant compte de l'augmentation de la consommation et de l'impossibilité d'extraire intégralement les ressources existantes, ARRHENIUS admet que les divers pays producteurs possèdent des réserves suffisantes pour une période variant, suivant les cas, de mille à deux mille ans, tandis que l'Angleterre ne peut compter que sur deux siècles.

Mais la situation est très différente en ce qui concerne les réserves d'azote minéral fossile.

En ces dernières années, sous l'impulsion des besoins créés par la guerre, on s'est livré à de nombreuses recherches, en particulier en Afrique et en Asie, pour trouver de nouveaux dépôts de nitrates. Mais tout ce qu'on a pu découvrir ne dépasse guère quelques milliers de tonnes ; du côté de l'Inde anglaise et, paraît-il, 2.000 tonnes par an, par l'exploitation de terrains contenant du nitre, dans les provinces chinoises de Hounan, de Chantoung, de Tchili et de Tchékiang. Les besoins moyens de ces dernières années étant de 2.500.000 tonnes, on voit combien, jusqu'ici, il serait téméraire de compter sur ces sources.

De même, les espoirs qu'on avait fondés sur les prétendus gisements de l'Afrique du Sud ont dû être abandonnés ; il apparaît à présent que l'on ne peut compter que sur l'exploitation de quelques eaux riches en nitrates (environ 5 %), dans le bassin de Matsap (district de Hague).

Les gisements dont on a annoncé l'existence en Californie atteindraient au maximum 20.000.000 de tonnes.

En somme, les réserves mondiales de nitrate se bornent aux seuls gisements du Chili.

Pour déterminer la durée probable de ces réserves, il faut tout d'abord en connaître l'importance, question qui a donné lieu à d'innombrables discussions et controverses.

D'après le rapport du *Chilean Nitrate Committee*, on admettait, en 1921, une réserve de 245.300.000 tonnes, ce qui correspondrait aux besoins d'une centaine d'années, la consommation étant supposée rester aux environs de 2.738.000 tonnes, chiffre des exportations de 1913.

Ultérieurement, en se basant sur des sondages récents, on a cru pouvoir établir les limites d'un nouveau gisement situé à l'Est des gisements actuellement exploités, et d'une importance au moins équivalente.

Si l'on accepte comme exacte cette notice sommaire, et si l'on fixe la valeur totale des réserves à 500.000.000 de tonnes, le problème ne s'en trouve modifié que fort peu.

Depuis la mise en service des usines chiliennes jusqu'à l'époque où éclata la guerre européenne, la consommation n'a fait qu'augmenter, avec une progression très rapide, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

1830.	8.348 tonnes
1840.	10.500 —
1850.	22.870 —

1860.	61.171	tonnes
1870.	131.402	—
1880.	111.420	—
1890.	1.003.340	—
1900.	1.400.000	—
1910.	2.251.000	—
1913.	2.464.540	—

Il est malaisé d'établir jusqu'à quel point il serait légitime de calculer la consommation probable par extrapolation de ces données ; en effet, de 1910 à 1914, la consommation est allée en se stabilisant; la faible augmentation, durant cette période, peut être attribuée à la fabrication des produits azotés synthétiques. Cependant, il est hors de doute qu'une fois disparus les derniers contre-coups économiques de la guerre, la consommation des engrais azotés continuera à s'accroître ; et l'on peut en conclure que, dans les hypothèses les plus favorables, les réserves du Chili, si elles étaient seules disponibles, ne pourraient suffire qu'aux besoins de quelques décades.

Telles sont les prémisses indiscutables du problème de la fixation de l'azote atmosphérique, problème qui se pose de façon catégorique.

Mais cette utilisation comporte quelques facteurs économiques inéluctables dont il importe de tenir compte. En premier lieu, il faut considérer que les applications agricoles, plus qu'aucune autre, sont limitées par les exigences du milieu. Les cultivateurs, de par leur tournure d'esprit même, sont le moins disposés à s'écarter des calculs élémentaires, et, avant que de s'aventurer à modifier leur méthode de culture, ils exigent des démonstrations évidentes et convaincantes.

Il n'est pas inutile de rappeler ici tout ce qui a été fait en Allemagne, une fois la guerre finie, pour intensifier rapidement l'emploi des engrais azotés. Les dirigeants de l'Allemagne ont voulu mettre à profit l'effort gigantesque réalisé pendant la guerre par l'industrie de l'azote, au moment le plus grave de l'audacieuse politique des changes, dont plus d'un, parmi les vainqueurs, a durement accusé le contre-coup. Une semblable politique, basée sur la possibilité de réduire au minimum les importations, exigeait une production agricole intensifiée, grâce à l'emploi d'engrais non importés. Dans la seule année 1920, le consortium allemand de l'azote a dépensé pour la propagande une somme évaluée à 300.000 livres sterling, alors que la « Producers Association » du Chili n'en dépensait que 20.000 à peine.

Nous allons maintenant examiner brièvement la position économique actuelle de la production du nitrate du Chili et du sulfate d'ammoniaque sous-produit, pour en déduire quels sont les termes de comparaison avec lesquels l'industrie de la fixation de l'azote atmosphérique doit être évaluée.

§ 3. — LE NITRATE DU CHILI ET LE SULFATE D'AMMONIAQUE SOUS-PRODUIT, CONSIDÉRÉS DU POINT DE VUE ÉCONOMIQUE.

Il semble, à première vue, que les deux industries basées l'une sur des ressources minérales, à savoir le nitrate du Chili, l'autre sur un sous-produit industriel, à savoir les eaux ammoniacales de la distillation pyrogénée, il semblerait, disons-nous, qu'elles doivent se trouver dans des conditions privilégiées au point de vue de la concurrence commerciale. Et pourtant, il n'en est rien.

L'industrie chilienne doit extraire le nitrate en partant du caliche, qui en contient en moyenne 20 % ; elle doit payer à l'Etat un droit de concession et une taxe d'exportation qui constituent la ressource la plus certaine des finances publiques. Mais ce qu'il faut surtout faire remarquer, c'est que cette industrie doit recourir à un système délicat de lixiviations et de cristallisations, suivant les deux procédés d'extraction les plus courants : celui de Schank et l'autre, plus moderne, de Gibbs. En temps normal, l'industrie en question emploie plus de

60.000 hommes, et consomme annuellement 300.000 tonnes de charbon et 450.000 tonnes de pétrole. Pour obtenir une exploitation économique, il est nécessaire d'employer un outillage compliqué et coûteux ; le « Nitrogen Products Committee » anglais, se basant sur des prix d'avant-guerre, prévoyait un capital d'installation de 15 livres sterling par tonne annuelle de nitrate produite, ce qui correspond à 100 livres par tonne annuelle d'azote, soit près de 30.000 livres par tonne-jour, sur la base de 300 jours ouvrables.

Il n'est pas inutile de rappeler que l'usine d'Oppau, capable de fixer 200 tonnes d'azote par jour, malgré toutes les difficultés de première installation et malgré sa grande complication, est communément évaluée à 15.000.000 de livres, ce qui revient à 75.000 livres par tonne-jour. Mais avec les procédés plus simples, tels par exemple que le procédé Claude, on a récemment déclaré que l'on peut tabler sur un coût d'installation (calculé à l'échelle d'après-guerre) de 10.000 livres par tonne-jour d'ammoniaque produite, soit un peu plus de 12.000 livres par tonne d'azote.

Avec le procédé Casale, le coût de l'installation (y compris les batteries d'électrolyse pour l'hydrogène) devient encore moins élevé, comme on le montrera plus loin.

Le même Comité anglais a calculé les divers éléments du prix de revient du nitrate du Chili sur la base des prix d'avant-guerre, dans une usine de moyenne importance, en y comprenant tous les frais et l'intérêt du capital placé à 5 %. Les chiffres auxquels il est arrivé sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

Poste de la dépense	Valeur absolue livres	Valeur % livres
Coût total de fabrication au Chili (main-d'œuvre, combustibles, réparations, ensachage, transport jusqu'au port d'embarquement, chargement sur les navires, commissions, etc.) . .	4.330	43 17
Amortissement des terrains, usure du matériel, intérêt du capital.	1.082	10 78
Fret et assurances	1.353	13 49
Moins-value au cours du voyage, déchargement et droits de douane	0.738	7 39
Droits d'exportation du Chili	2.525	25 17
Prix de revient total franco les ports européens	10.028	100 00

Il est certain que la très lourde taxe à l'exportation devra être réduite, bien que le Gouvernement chilien en retire actuellement 75 % de ses ressources financières ; d'ailleurs, abstraction faite de cette taxe, l'analyse des prix démontre que le nitrate naturel n'a pas de marge bien considérable pour les réductions.

En fait, en ces dernières années, il a constamment perdu du terrain, et, en 1922, on a enregistré les chiffres d'exportation minimum. Actuellement on note une reprise sensible, qui se rattache peut-être à la stabilisation de la monnaie allemande ; mais de toute façon, le nitrate naturel cède, lentement mais constamment, la place qu'il occupait sur les marchés mondiaux.

Voici quelles ont été les quantités exportées annuellement :

Années	Exportations en tonnes	Prix en livres sterl. par tonne, sur la côte du Chili.
1913	2.738.339	7-19-10
1920	2.746.218	14- 4- 2
1921	1.193.062	9-18-10
1922	1.162.010	8-18- 5
1923	1.849.755	10- 2- 0

En même temps le pourcentage représenté par le nitrate dans la consommation totale de l'azote, a graduellement diminué :

Années	% de la consommation totale	
	Nitrate	Autres produits
—	—	—
1894	73	27
1904	66	34
1913-14	56	44
1921	33	67
1922	23	77

D'autre part, le nitrate n'a pas suivi l'allure du marché en ce qui concerne les prix.

En effet, en consultant le tableau reproduit plus haut, on voit que le prix n'est jamais revenu à la valeur d'avant-guerre ; au contraire, après avoir atteint le minimum de 1922, par suite de la réduction de la vente, il s'est de nouveau relevé, dès que la demande s'est accrue.

Pour le sulfate d'ammoniaque, d'autre part, on a enregistré les prix suivants :

Années	Angleterre	Etats-Unis
	Livres par tonne	Dollars par tonne
—	—	—
1913	12- 8- 4	60.73
1920	24- 5- 2	109.01
1921	18-12- 3	52.35
1922	16-11-11	68.34
1923	15-17-10	69.22

L'on voit, d'après ces chiffres, que les prix ont subi une diminution régulière et qu'en 1921, aux États-Unis, ils ont atteint une valeur moyenne inférieure à celle d'avant-guerre.

Il est évident que la fabrication du sulfate d'ammonium au moyen des eaux de lavage de la distillation de la houille, a une élasticité économique supérieure.

Sur la base des prix d'avant-guerre, de nombreuses données ont été recueillies par le « Nitrogen Products Committee » anglais ; il en résulte que le prix de la transformation des eaux ammoniacales s'élève à 3 livres, y compris le coût de l'acide, du combustible, de la chaux, de la main-d'œuvre, des réparations, de la dépréciation de l'outillage et de l'intérêt du capital engagé. En même temps, le cours moyen du sulfate d'ammoniaque oscillait autour de 12/8 livres en laissant une marge de bénéfices notable.

Il ne faut pas oublier que ce bénéfice a une importance économique de premier ordre au point de vue du bilan de nombreuses industries, parmi lesquelles il faut surtout citer celles de la gazéification des combustibles pauvres, tels que les lignites, la tourbe, les schistes bitumineux. L'industrie du gaz d'éclairage elle-même attend un profit de ces ressources secondaires.

La fabrication annuelle de sulfate d'ammoniaque sous-produit avait atteint, en 1913, 1.416.000 tonnes, dont 548.558 tonnes pour l'Allemagne et 439.565 tonnes pour l'Angleterre. Après la dépression résultant de la période de guerre, avec un minimum de 981.954 tonnes, enregistré en 1917, le total a de nouveau atteint, en 1919, la valeur qu'il avait en 1913, et il tend même à la dépasser. Dans ce total, les fours à coke figurent pour environ 30 % et les usines à gaz pour 40 %.

Comme on le voit, l'industrie de l'azote atmosphérique n'a pas lieu de craindre beaucoup une guerre commerciale de la part des anciens maîtres du marché, ni au point de vue de la quantité de la production, ni au point de vue de la possibilité de réduire les prix. Ceci est d'ailleurs abondamment démontré par la facilité avec laquelle, dans les divers pays, se sont constitués les syndicats de vente, englobant les anciens et les nouveaux producteurs.

§ 4. — LA FIXATION DE L'AZOTE ATMOSPHÉRIQUE

Les procédés industriels de fixation de l'azote atmosphérique comportent trois alternatives :

1°) Azote fixé sous forme de cyanamide de calcium Ca CN^2, par action sur le carbure de calcium :

$$CaC^2 + N^2 = Ca\,CN^2 + C.$$

La cyanamide de calcium peut être directement utilisée sous forme d'engrais, en se transformant en ammoniaque dans le sol.

2°) Azote fixé sous forme d'ammoniaque par synthèse directe avec l'hydrogène :

$$N^2 + 3\,H^2 \rightleftarrows 2\,NH^3.$$

3°) Azote fixé sous forme d'oxyde nitreux NO, par synthèse directe avec l'oxygène :

$$N^2 + O^2 \rightleftarrows 2\,NO.$$

Cette réaction est suivie de la transformation en acide nitrique, en passant par les réactions suivantes :

$$2\,NO + O^2 \leftrightarrows 2\,NO^2$$
$$2\,NO^2 + H^2O \rightleftarrows HNO^3 + HNO^2$$
$$3\,HNO^2 \rightleftarrows HNO^3 + H^2O + 2\,NO.$$

Le deuxième et le troisième stade de la fixation de l'azote peuvent aussi être atteints par les procédés suivants :

4°) Préparation de l'ammoniaque par l'action de l'eau surchauffée sur la cyanamide de calcium :

$$Ca\,CN^2 + 3\,H^2O \rightleftarrows CaCO^3 + 2\,NH^3.$$

5°) Oxydation catalytique de l'ammoniaque :

$$4\,NH^3 + 5\,O^2 \rightleftarrows 4\,NO + 6\,H^2O.$$

Après quoi se produisent les réactions indiquées en 3°.

Tous ces procédés sont actuellement d'application courante dans l'industrie. On en a proposé d'autres, qui n'ont pas, jusqu'ici, été mis en pratique ; parmi ceux-là, on peut citer en particulier les suivants :

6°) La fixation de l'azote sous forme d'azoture d'aluminium, par réaction à chaud sur l'alumine de la bauxite, en présence de carbone :

$$Al^2O^3 + 3\,C + N^2 = 2\,AlN + 3\,CO.$$

L'azoture est ensuite utilisé pour la production d'ammoniaque :

$$2\,AlN + 3\,H^2O \rightleftarrows 2\,Al\,(OH)^3 + 2\,NH^3.$$

7°) La fixation de l'azote sous forme de cyanure alcalin ou alcalino-terreux, par l'action à chaud sur des mélanges de carbonate et de carbone :

$$Na^2CO^3 + 4\,C + N^2 \rightleftarrows 2\,NaCN + 3\,CO$$

et décomposition ultérieure du cyanure formé :

$$Na\,CN + 2\,H^2O \rightleftarrows HCOONa + NH^3.$$

Le premier procédé exige, comme matières premières, du calcaire, du carbone, de l'azote et de l'énergie électrique.

Le deuxième exige de l'azote, de l'hydrogène et de l'énergie.

Le troisième exige de l'air et de l'énergie électrique.

L'étude des diverses méthodes de fixation de l'azote implique donc la solution de trois problèmes fondamentaux :

A) Production de l'azote,

B) Production de l'hydrogène,

C) Production de la force motrice.

Il n'est donc pas inutile d'examiner sommairement ces divers problèmes.

A. Production de l'azote.

La source d'azote est, comme nous l'avons vu, l'air atmosphérique. Depuis 1902, les procédés chimiques de séparation ont été complètement abandonnés et remplacés par des procédés physiques de rectification à partir de l'air liquide.

Dans l'air, l'azote et l'oxygène sont simplement à l'état de mélange ; à cause de cela, pour les séparer, il ne faut pas une énergie supérieure à celle qui est nécessaire pour vaincre la « force de diffusion », suivant l'expression de Cottrell.

Si l'appareil adopté était, du point de vue thermodynamique, parfait, le travail nécessaire à la séparation de cinq volumes d'air ou d'un volume d'oxygène et de quatre d'azote, devrait être égal à celui qui serait nécessaire pour comprimer le volume d'oxygène depuis un cinquième d'atmosphère jusqu'à une atmosphère, et les quatre volumes d'azote de quatre cinquièmes d'atmosphère à une atmosphère. La limite théorique pour un cycle parfaitement réversible comporterait une consommation d'environ 60 HP-heure, par tonne d'oxygène ; en pratique, on arrive difficilement à un rendement de 10 %.

Les procédés habituellement adoptés sont ceux de Hampson (de la « British Oxygen Company », breveté en Angleterre en 1895), de Linde (de la « Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G. », breveté en Allemagne en 1895) et enfin celui de Claude (de la « Société l'Air Liquide », breveté en France en 1902).

En général, les installations de rectification ne sont pas construites de façon à donner les deux gaz à l'état d'extrême pureté. Si l'on a en vue la production d'oxygène (à 98 % ou davantage), l'azote contient de 3 à 4 % d'oxygène ; par contre, si l'on a en vue la production d'azote à haute teneur (99,6 % ou davantage), l'oxygène résiduaire a en général un titre de 80 %.

Dans les usines les plus modernes, on a pu cependant obtenir, grâce à des dispositifs spéciaux, qu'une partie de l'oxygène soit fournie à une teneur élevée.

C'est ainsi, par exemple, que dans la grande usine allemande de Piesteritz sur l'Elbe, l'installation Linde est capable de produire 2.000 m³ d'azote à 99,6 % par heure, et seulement 200 m³ d'oxygène à 95 %.

On a beaucoup discuté les avantages que l'on pourrait retirer de l'utilisation simultanée de l'oxygène dans la production de l'azote ; et le « Nitrogen Products Committee » anglais, dans son rapport final de 1920, a jugé très sévèrement les limites imposées par les fournisseurs des machines, en ce qui concerne la vente de l'oxygène sous-produit.

Ce point intéresse beaucoup, comme nous le verrons, les usines d'ammoniac synthétique où l'hydrogène est obtenu par voie électrolytique et où, par conséquent, l'on dispose d'énormes quantités d'oxygène à l'état de grande pureté.

Mais le problème du commerce de l'oxygène est très complexe et dépend de nombreux facteurs, tels que la compression, la circulation des bouteilles, le transport et la distribution, et, de par la nature même de la clientèle, il est difficile de centraliser cette industrie dans des usines de grandes dimensions, car une centralisation de ce genre pourrait annihiler tout le bénéfice.

Cependant, dans certains cas particuliers, quand l'usine se trouve dans un grand centre de production métallurgique, l'utilisation directe de l'oxygène, sans compression préalable dans des bouteilles, pourrait donner des résultats intéressants. On peut citer, à titre d'exemple, le cas de la S.I.A.S. de Terni, qui vend son oxygène à une fabrique voisine de pierres précieuses artificielles.

On ne peut, d'autre part, compter de façon trop absolue sur la réalisation simultanée de nombreuses conditions favorables, et il faut se borner à employer l'oxygène, autant que possible, dans le cycle même des fabrications. Nous ne disposons pas ici d'un espace suffisant

pour approfondir cette question ; nous nous bornerons donc à signaler les tentatives faites en Italie, où cette question revêt une très grande importance.

La « Lonza A.-G. » avait breveté un procédé de fabrication de l'azote, basé sur l'oxydabilité des solutions de sulfite d'ammonium par l'oxygène atmosphérique. En déplaçant le problème, on pourrait songer à utiliser l'oxygène sous-produit, pour oxyder les solutions de sulfite d'ammonium préparées au moyen de NH^3 et de SO^2, en supprimant ainsi une phase compliquée du procédé de préparation de l'acide sulfurique servant à fixer l'ammoniaque sous forme de sulfate. C'est ce qui est actuellement à l'étude aux laboratoires de la Société Montecatini.

De toute façon, du moins pour l'instant, on ne peut faire grand état des profits éventuels à retirer d'une utilisation rémunératrice de l'oxygène.

Actuellement, les divers procédés énumérés pour produire de l'azote (de même que tous ceux qui en dérivent plus ou moins directement, tels que les procédés Heylandt, Messel, etc.), s'équivalent approximativement, du point de vue pratique, et tous se sont répandus dans la même mesure.

Pour donner une idée du côté économique de la question, nous reproduirons ci-dessous quelques chiffres relatifs aux installations Linde :

Type	D^3	H^{10}	N^{20}
Capacité de production en m³ heure	40	400	4.000
Puissance totale nécessaire, en HP	36	160	950
Puissance en HP par m³ de N^2 produit	0.9	0.40	0.24
Consommation horaire d'eau de refroidissement, en m³	1	7	55
Poids total approximatif, en tonnes	11	37	180

Les frais d'exploitation sont les suivants, par heure de marche, sur la base des prix d'avant guerre :

Main-d'œuvre	Mk.	2.00	2.00	3.80
Huile de graissage	—	0.30	0.50	1.80
Chlorure de calcium, eau, etc.	—	0.10	0.40	1.50
Prix de revient total par heure	—	2.40	2.90	7.10
Prix de revient total par m³ de N^2	—	0.06	0.0072	0.0017

En disposant d'énergie électrique à 0,015 Mk. par HP/heure, on arriverait à un prix de revient total de 0,0735 ; 0,0132 et 0,0053 Mk. respectivement.

Sans entrer dans d'autres détails, ces chiffres montrent clairement pourquoi, dans de petites usines, on a pu songer à la production de l'azote en brûlant l'hydrogène dans l'air atmosphérique. Il faut, en effet, en chiffres ronds, 0,5 m³ d'hydrogène pour obtenir 1 m³ d'azote ; et comme, avec une bonne installation électrolytique, on peut obtenir le m³ d'hydrogène avec 6 Kw.-h., il s'ensuit que le m³ d'azote coûterait en pratique le prix de 3 Kw.-h. sans exiger de frais d'installation, de manutention, etc., et en utilisant les mêmes installations électrolytiques qui servent à produire l'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac. L'installation de la chaudière destinée à la combustion de l'hydrogène constitue une dépense négligeable, amplement compensée par la production d'eau distillée qui sert à l'alimentation des électrolyseurs.

L'ingénieur italien Fauser a récemment indiqué une solution intermédiaire pour obtenir l'azote, solution qui ne manque pas d'intérêt.

Cette méthode de préparation est basée sur la combinaison avec une usine d'oxydation catalytique d'ammoniac. Comme nous le verrons plus loin, la réaction d'oxydation est la suivante :

$$4\ NH^3 + 5\ O^2 \rightleftarrows 4\ NO + 6\ H^2O.$$

En tenant compte de l'oxygène nécessaire à la réoxydation de NO, on trouve qu'il faut,

théoriquement, 16,1 volumes d'air pour un volume de NH^3 ; en pratique, on adopte un mélange dans la proportion de 1 à 18.

Tous les calculs faits, on trouve que par tonne d'ammoniaque oxydée, plus de 13.000 kg. d'azote sont rendus disponibles avec une teneur en oxygène d'environ 3 % (en volume).

Dans un mélange semblable, si pauvre en oxygène, la purification au moyen de l'hydrogène peut certainement donner des résultats avantageux, étant donné qu'il ne faut que 60 litres d'hydrogène par m³ d'azote produit, alors qu'il faut 500 litres quand on part de l'air atmosphérique.

L'unique inconvénient d'un semblable système, c'est la nécessité où l'on se trouve d'accoupler et de rendre dépendantes l'une de l'autre deux productions distinctes ; mais dans une grosse usine, et peut-être moyennant l'adjonction d'un gazomètre-poumon qui servirait de réserve d'azote, le problème pourrait être résolu convenablement. Avec un système de ce genre, on a environ 13 tonnes d'azote par tonne d'ammoniaque oxydée ; ceci permet de couvrir amplement les besoins d'une usine où une faible fraction seulement de l'ammoniaque produite est destinée à être transformée en acide nitrique.

Suivant une direction parfaitement indépendante, la B.A.S.F. réalise dans ses usines la préparation simultanée de l'azote et de l'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniaque, en partant d'un mélange de gaz pauvre et de gaz à l'eau ; mais la description de cette méthode sera mieux à sa place dans le paragraphe suivant. Elle est basée sur l'idée de fixer de la façon la plus utile par voie chimique, l'oxygène de l'air, au moyen du carbone, sous forme d'oxyde de carbone, qui peut être utilisé ultérieurement pour la préparation d'hydrogène.

Il n'est pas douteux que, dans les pays pauvres en combustibles, si l'on produit l'hydrogène sans passer par le gaz à l'eau, la production de l'azote par liquéfaction de l'air soit le procédé le plus approprié, cela est plus particulièrement exact si l'on a en vue la fabrication de la cyanamide de calcium.

Pour une production de ce genre, le procédé de Fauser pourrait également présenter de l'intérêt dans le cas où une partie de la cyanamide de calcium est destinée à la fabrication de l'acide nitrique, par l'hydrolyse préalable pour obtenir de l'ammoniaque.

Mais cette dernière série de réactions, largement utilisées en Allemagne pendant la guerre, ne semble pas pouvoir entrer en concurrence avec la synthèse directe de l'ammoniaque. Si l'industrie de la cyanamide de calcium est destinée à survivre, ce ne pourra être qu'à condition que ce produit soit utilisé plus ou moins directement comme engrais.

La production d'azote par liquéfaction n'atteint, comme nous l'avons dit, qu'un rendement thermodynamique très bas (10 %).

On avait placé de grandes espérances dans une amélioration de cette valeur ; l'illustre chimiste américain Cottrell, entre autres, a travaillé dans cette direction, en procurant l'appui efficace du Gouvernement américain aux procédés imaginés par Jeffries et Norton, et qui constituent une réalisation plus complète du principe de l'expansion avec travail extérieur, adopté par Claude.

Malgré les sommes énormes dépensées jusqu'ici, aucun système de ce genre n'est encore entré dans la pratique.

B. Production de l'hydrogène.

L'hydrogène peut être extrait de ses composés ou des mélanges qui le contiennent.

Le composé le plus communément employé à cet effet est l'eau. On a recours à la décomposition électrolytique, ou à des procédés basés sur l'action de la vapeur d'eau sur des métaux facilement oxydables qui retiennent l'oxygène. Dans quelques cas particuliers, le méthane pourrait être employé utilement pour la production de l'hydrogène, en se servant par exemple de la réaction :

$$CH^4 + CO^2 \rightleftarrows 2\ CO + 2\ H^2$$

ou de cette autre :

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2\ H^2.$$

Mais il s'agit de cas particuliers, où l'on a à sa disposition des sources de gaz naturel très riches en méthane, comme par exemple à Kissarmas, en Transylvanie, où il existe des sources pouvant débiter 1.600.000 m³ par jour, d'un gaz contenant 99 % de méthane. D'autres recherches ont été faites pour utiliser d'autres réactions, en partant toujours de CH^4.

Les mélanges contenant de l'hydrogène sont le gaz à l'eau, auquel on peut attribuer la composition moyenne suivante :

H^2	48-52 %
CO	42-44 —
CO^2	5- 2 —
N^2	5- 3 —

et le gaz de fours à coke, auquel on peut attribuer la composition moyenne suivante :

H^2	47 %	CO^2	3 %
N^2	21 —	C^2H^4	1.8 —
CH^4	20.5 —	O^2	1.2 —
CO	5.5 —		

1° *Procédé électrolytique.*

Malgré les graves objections soulevées, ce procédé présente un grand intérêt pour les pays pauvres en combustibles et riches en ressources hydroélectriques.

Pour évaluer les possibilités économiques d'un semblable moyen de production, il faut tenir compte de bon nombre de facteurs accessoires, c'est-à-dire du prix de revient de l'usine, du coût de l'exploitation et du coût de la purification.

Il ne faut pas oublier, en effet, que, pour la production de l'ammoniaque synthétique, il faut un mélange azote-hydrogène de grande pureté, et que, dans tous les procédés de préparation, les dépenses successives qu'entraîne cette opération ont une grande importance. Aujourd'hui, on peut produire de l'hydrogène électrolytique très pur moyennant une dépense de 6 Kw.-h. par m³, et cette valeur peut même être abaissée jusqu'à 5,5, si l'on produit directement du courant continu et si l'on relie la batterie d'électrolyse à la centrale hydro-électrique, comme le fait actuellement, en Italie, la Société MONTECATINI dans son usine de Merano.

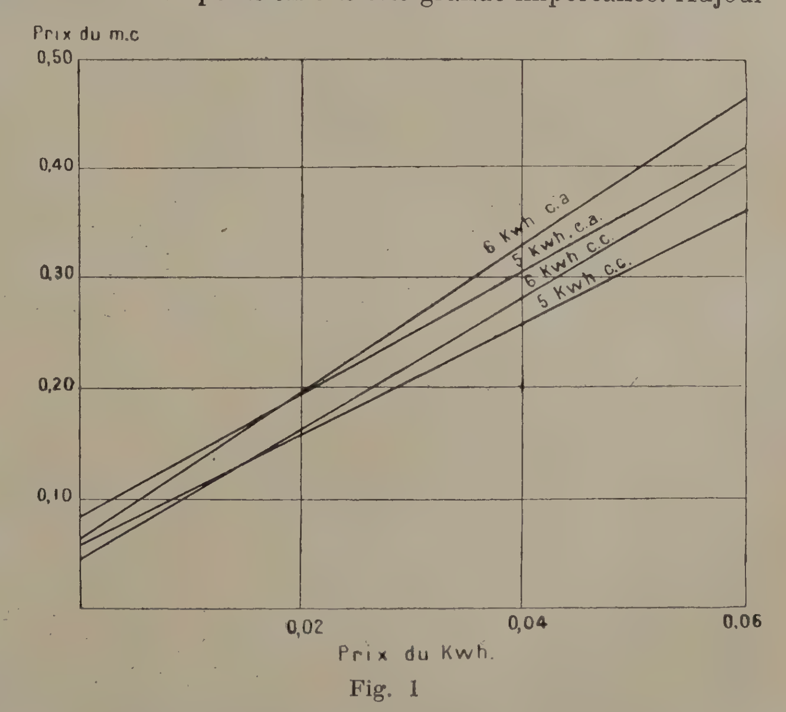


Fig. 1

Le diagramme ci-contre (figure 1) représente le prix de revient de l'hydrogène produit par le procédé FAUSER dans une usine pouvant donner 50.000 m³ par jour ; les intérêts sont calculés sur la base de 6 % et l'amortissement à raison de 10 % de la valeur de l'outillage et de 5 % de la valeur des bâtiments. Sur ce diagramme figurent quatre lignes : deux pour l'hypothèse où le prix du Kw.-h. (reporté sur les abscisses) se rapporte au courant continu, et deux pour l'hypothèse où le prix en question se rapporte au courant alternatif, qu'il y a lieu de transformer.

Dans l'un comme dans l'autre cas, les lignes se rapportent à deux hypothèses de marche : à basse densité de courant (avec une consommation de 5 Kw.-h. par m³ d'hydrogène) ou à densité plus élevée (avec une consommation de 6 Kw.-h.). Comme on le voit, les frais de manutention, d'amortissement, de main-d'œuvre, etc., varient d'un minimum de 0,04 lires à un maximum de 0,08 lires par m³ d'hydrogène. Ce point est très important, et toutes les fois que l'on se livre à une comparaison, il convient d'en tenir un compte exact. Nous n'avons pas devant les yeux — et peu de personnes en disposent, croyons-nous — des chiffres précis pour toutes les autres usines ; mais l'on peut facilement admettre que tous les autres systèmes se trouvent, à ce point de vue, dans des conditions sûrement moins avantageuses.

Il ne faut pas non plus négliger une autre considération. Il sera toujours difficile de placer un établissement de synthèse dans des conditions idéales, en ce qui concerne l'approvisionnement. S'il dispose du charbon à bon compte, il pourra difficilement avoir l'énergie à bon marché, et devra la produire par des procédés thermiques, et *vice-versa*. Il ne faut pas oublier que, dans la synthèse de l'ammoniaque, il faut de notables quantités d'énergie mécanique, et que seules les usines disposant de l'énergie hydromécanique, pourront l'avoir à bon marché, et qu'elles regagneront de ce côté une partie de ce qu'elles perdent dans la production de l'hydrogène.

On peut invoquer à l'avantage du procédé électrolytique, malgré ce qui a déjà été dit dans le chapitre précédent, le fait qu'on dispose d'oxygène, qui représente un chiffre très important. Dans une usine pour la synthèse de l'ammoniaque, de la puissance de 50 tonnes par jour, et dans laquelle on produit l'hydrogène par voie électrolytique et l'azote par liquéfaction de l'air, on dispose, en chiffres ronds, de 62,000 m³ d'oxygène par jour.

En étudiant judicieusement l'emplacement de l'usine, on pourrait, dans ce cas, considérer de plus près quelques-unes des applications, signalées de tant de côtés, d'enrichissement de l'air. Dans le cas de l'Italie, par exemple, l'enrichissement de l'air pourrait devenir particulièrement avantageux pour la gazéification des combustibles pauvres. La grosse difficulté réside dans le choix d'un emplacement réunissant heureusement tant de conditions disparates.

Bien qu'il ne faille pas considérer ce qui suit comme fournissant une solution de caractère général, il convient de signaler, en outre, la possibilité d'employer l'hydrogène sous-produit de quelque autre opération électrochimique, et dans ce domaine, il y a lieu de considérer particulièrement le cas de fabriques de soude caustique. Par 10 tonnes de soude produite, on dispose de 250 kg. d'hydrogène, correspondant à environ 1.250 kg. d'ammoniaque, réduits à 1.000 kg. si l'on produit l'azote par combustion dans l'air.

Si comme il est permis de l'espérer d'après de nombreux indices, l'industrie de la soude électrolytique, s'oriente vers les grosses productions concentrées dans des usines uniques, suivant l'exemple de l'industrie qui lui fait concurrence, cette source d'hydrogène deviendra intéressante dans les pays riches en énergie électrique.

2°) *Préparation de l'hydrogène au moyen du fer et de la vapeur d'eau.*

Ce mode de préparation est basé sur la réaction :

$$3\,Fe + 4\,H^2O \rightleftarrows Fe^3O^4 + 4\,H^2 + 38.400 \text{ cal.}$$

Fe^3O^4 est régénéré par l'action des gaz réducteurs, en particulier le gaz à l'eau, suivant la réaction :

$$Fe^3O^4 + 2\,CO + 2\,H^2 \rightleftarrows 3\,Fe + 2\,CO^2 + 2\,H^2O - 18.200 \text{ cal.}$$

Théoriquement, il faudrait environ 800 gr. de vapeur d'eau par m³ d'hydrogène produit. La phase de gazéification doit être réalisée vers 650°C et il faut diluer assez fort l'hydrogène pour amener l'oxydation du fer à l'état de Fe^3O^4 ; en pratique, on consomme 2,5 kg. de vapeur par m³ d'hydrogène. De même, en théorie, il faudrait 1 m³ de gaz à l'eau (de la composition idéale de 50 % CO et 50 % H^2) par m³ d'hydrogène ; mais en pratique, pour pouvoir pousser la réduction jusqu'au fer métallique, il faut opérer avec un fort excès (2,5 à 3,5 m³).

Enfin, il faut chauffer les cornues extérieurement pour les maintenir à la température voulue, et la pratique a démontré qu'il faut :

2,2 Kg. de charbon pour les chaudières et les gazogènes,
0,8 Kg. de charbon pour le chauffage des cornues.

Au total, 3 Kg. de charbon par m³ d'hydrogène.

Le procédé en question a été réalisé dans des fours à cornues multiples (appareils anglais Lane), ou dans des fours à cornue unique (appareils Messerschmidt de la B.A.M.A.G.).

On emploie en général du fer spathique granuleux ; mais avec le temps il perd de sa valeur, la production obtenue à chaque phase de passage de la vapeur se réduit graduellement jusqu'à la moitié, et au bout d'une moyenne de quinze jours on doit changer la masse.

La complication de l'appareil, la délicatesse de la conduite, la nécessité d'épurer le gaz d'alimentation et de laver l'hydrogène produit, ne rendent pas ce procédé extrêmement économique, surtout quand on a en vue de grandes productions.

Comparé au procédé électrolytique, et sans tenir compte des frais d'exploitation, beaucoup plus élevés, l'équivalence est représentée par 1 Kw.-h. contre 0,5 Kg. de bon charbon.

3°) *Préparation de l'hydrogène par des procédés de liquéfaction.*

La première idée d'extraire l'hydrogène du gaz à l'eau semble due à Frank et à Caro, qui imaginèrent de se servir de la réaction à température élevée, sur le carbure de calcium. L'azote est fixé comme cyanamide de calcium, O^2, CO et CO^2 réagissent avec CaO pour donner finalement $CaCO^3$. Cette méthode a donné de médiocres résultats, mais a eu pour conséquence une collaboration entre Linde, Frank et Caro, pour extraire l'hydrogène du gaz à l'eau en utilisant les procédés de liquéfaction.

On obtient ainsi, normalement, de l'hydrogène de la composition moyenne suivante :

CO	2.0- 1.7 %
N^2	1.0- 0.8 —
H^2	97.0-97.5 —

et, d'autre part, de l'oxyde de carbone d'une teneur moyenne de 80-85 %. Ce dernier sert à alimenter les moteurs à explosion.

Dans cette réalisation, on a mis en œuvre, pour la première fois, d'importantes méthodes de purification qui ont, par la suite, pris un énorme développement, par exemple le procédé Bedford pour éliminer la majeure partie de CO^2, par lavage au moyen d'eau sous pression, et l'élimination de CO en traitant par des solutions chaudes de soude caustique sous pression.

En éliminant ainsi complètement l'oxyde de carbone, on obtenait de l'hydrogène à 99,2 %.

Sur la base des prix d'avant guerre, on a calculé que dans une usine Linde-Frank-Caro, l'hydrogène à 97 % coûtait 0,12 Mk. par m³, prix s'élevant à 0,15 Mk. pour l'hydrogène purifié de CO. Nous croyons utile de souligner ce point important pour démontrer combien les frais de purification de l'hydrogène peuvent peser notablement sur le prix de revient, ce qui ne doit pas être oublié quand on compare les diverses méthodes de préparation.

Nous donnons ci-après quelques caractéristiques des usines Linde-Frank-Caro :

Capacité de production en m³-heure de H^2.	100	200	500
Consommation de gaz à l'eau, m³ heure	250	500	1.250
— de coke, Kg/heure	160	320	780
Eau de refroidissement, m³/heure.	7.60	13.50	32.50

Comme on le voit, la consommation de coke est ici de beaucoup inférieure à celle du procédé Messerschmidt : environ 1,6 Kg. par m³ d'hydrogène. Mais à ces chiffres, si l'on veut éliminer tout le CO, comme c'est nécessaire pour la synthèse de l'ammoniaque, il convient d'ajouter les frais de la purification.

D'autre part, il y a à tenir compte de la possibilité de récupérer la force motrice produite par CO résiduaire. Dans une usine d'une capacité de production de 200 m³ heure, l'excès de force motrice disponible atteint 20 HP, et cette valeur augmente très rapidement à mesure qu'augmente la capacité de production.

Cet avantage est, d'ailleurs, négligeable quand on peut disposer d'énergie électrique à bon marché. En effet, l'utilisation du gaz résiduaire exige l'installation de gros moteurs à gaz, ce qui entraîne des frais d'installation et d'exploitation de beaucoup supérieurs à ceux que demandent des moteurs électriques.

Dans l'étude qu'il a faite pour appliquer le procédé décrit à l'usine de Toulouse, CLAUDE proposait de faire marcher les gazogènes de façon à produire un gaz de la composition suivante :

H^2	60 %
CO	20 —
CO^2	18 —
N^2	2 —

On obtiendrait ainsi, dans la pratique, la récupération de 1,3 m³ d'hydrogène par 2,5 m³ de gaz à l'eau, au lieu de 0,9 m³ qui, d'après CLAUDE, donnerait le procédé ordinaire.

Dans l'ensemble, le procédé par liquéfaction en partant du gaz à l'eau constitue donc un avantage par rapport au procédé MESSERSCHMIDT ; mais il demande encore une consommation élevée de combustible. L'équivalence avec le procédé électrolytique est représentée en moyenne par 1 Kw.-h. contre 0,3 Kg. de charbon ; mais il reste à charge du procédé en question des frais de purification non négligeables, et des frais d'installation et d'exploitation certainement assez élevés, en particulier en ce qui concerne les moteurs à gaz.

Le procédé par liquéfaction du gaz à l'eau est plus avantageux quand on adopte la méthode par expansion avec travail externe, préconisée par Claude.

La façon particulière dont se comporte l'hydrogène ne permet pas d'appliquer simplement la méthode de la libre expansion, de LINDE ; en effet, ici il faut avoir recours au refroidissement auxiliaire au moyen de l'azote liquide, d'où un surcroît de consommation d'énergie. Avec le procédé CLAUDE, à l'usine de Montereau, on ne consomme que 0,25 Kw.-heure par m³ d'hydrogène, ce qui correspond à un tiers environ de la puissance que l'on rendrait disponible en utilisant l'oxyde de carbone d'un gaz à l'eau normal.

Ces considérations justifient encore mieux le projet de faire marcher les gazogènes à une température plus basse, avec une teneur plus élevée en CO^2 dans le gaz. Nous manquons, sur ce sujet, de données précises, qui seraient des plus intéressantes ; mais il ne faut pas oublier que, marchant à basse température, il faut un grand excès de vapeur, comme il résulte des expériences de BUNTE et de HARRIS. Il n'est pas bien difficile d'imaginer quelque moyen permettant d'effectuer une récupération convenable, et, dans ce cas, on pourrait songer avec raison à marcher avec le gaz à l'eau, en régime continu, sans la phase d'insufflation d'air, en employant des gazogènes à chauffage électrique, et en maintenant constamment la température aux environs de la valeur qui donne un minimum de CO.

Des gazogènes de ce modèle ont été essayés avec succès par l'Italien STASSANO, qui s'occupait activement de cette question dans les dernières années de sa vie, prématurément tranchée.

En ces derniers temps, CLAUDE a montré que le procédé par liquéfaction s'applique au gaz de fours à coke, et il a apporté une contribution notable à la solution de ce problème technique spécial. Dans la synthèse de l'ammoniaque, ceci est possible puisque l'on peut admettre un hydrogène de titre assez bas, pourvu que sa seule impureté soit de l'azote ; en dernière analyse, il faut préparer un mélange contenant 75 % H^2 et 25 % N^2. En partant d'un gaz de fours à coke de la composition moyenne indiquée, au début de ce chapitre, si l'on pouvait séparer tout l'hydrogène et l'azote, on aurait un mélange trop riche en ce dernier constituant ; mais heureusement l'azote se répartit entre la partie condensable et l'hydrogène gazeux, de sorte que l'on a finalement une quantité de gaz égale à 40-45 % de la quantité primitive, et ayant la composition suivante :

H^2	79
N^2	19.2
CO	1.8

Si l'on opère par le procédé CLAUDE, avec les hyperpressions, l'oxyde de carbone est éliminé dans un premier tube de catalyse, grâce à la réaction :

$$CO + 3\,H^2 \rightleftarrows H^2O + CH^4$$

et il suffit donc d'ajouter de l'azote au mélange. Ceci, pour ne pas compliquer l'installation, se fait par la méthode de combustion.

Le résidu, après séparation des gaz non condensables, représente 45 à 50 % du gaz initial, et doit avoir approximativement la composition suivante :

H^2	N^2	CH^4	CO	O^2
20 %	25 %	45 %	8 %	2 %

L'éthylène est partiellement récupéré ; le débenzolage, exécuté sous la pression de 25 atmosphères, permet de récupérer 10 à 15 % de benzol en sus. En transformant l'éthylène en alcool, on pourrait compter sur 150-200 Kg. d'alcool par tonne d'ammoniaque fixée ; on peut du reste ajouter l'éthylène aux gaz résiduaires.

En chiffres ronds, si l'on part d'un m³ de gaz de four à coke débenzolé, ayant un pouvoir calorifique supérieur à 3.900 calories, on obtient 450 litres de mélange brut, et, après en avoir brûlé avec de l'air 4 %, on a environ un demi m³ de mélange. Il en résulte 450 autres litres de gaz riche, ayant un pouvoir calorifique d'environ 5.000 calories, plus l'éthylène. Le rendement global volumétrique est voisin de 90 %.

La production du mélange nécessaire à la synthèse d'un Kg. d'ammoniaque a lieu moyennant une dépense de 10.000 calories d'un bon gaz de four à coke et d'environ 1 Kw.-heure. En déduisant ce qui serait nécessaire à la production de l'azote, il reste 0,40 Kw.-heure et 4.000 calories par m³ d'hydrogène. En faisant encore une fois la comparaison avec le procédé électrolytique, et faisant abstraction de toute autre considération accessoire l'équivalence serait représentée par 1 Kw.-heure et 1.000 calories d'un gaz riche. Si l'on veut tenir compte du bénéfice que l'on retire de l'enrichissement du gaz résiduaire et si l'on veut, en outre, comparer les calories avec celles du gaz à l'eau, l'équivalence serait représentée assez exactement par le rapport d'un Kw.-heure et 0,20 Kg. de charbon, plus les frais de gazéification.

L'idée de CLAUDE, de recourir au gaz des fours à coke pour extraire l'hydrogène, est assurément des plus intéressantes. Pour distiller une tonne de charbon, il faut, pour le chauffage, 130 Kg. de coke, gazéifié dans des gazogènes SIEMENS ; en pratique, environ 750.000 calories qui correspondent à 187 m³ de gaz de distillation. Admettons cependant 150 m³, pour tenir compte du pouvoir calorifique plus élevé ; d'autre part, dans la distillation, on peut compter sur 300 m³ de gaz par tonne de charbon, et par conséquent nous ne nous éloignons pas beaucoup de la réalité, en estimant que la distillation absorbe 50 % du gaz produit. Ces chiffres sont d'accord avec ceux qui sont communément acceptés pour les bons fours à récupération de KOPPERS.

Le procédé de CLAUDE rend, sous forme de gaz enrichi, 2.250 calories sur les 3.900 calories initiales, par m³ de gaz ; en pratique, le cycle se réalise, ou peu s'en faut. Mais il ne faut pas oublier que les usines de fours à coke ou bien se trouvent installées aux mines mêmes, ou bien sont adjointes aux usines métallurgiques. Dans l'un comme dans l'autre cas, il faut des quantités notables de force motrice à la production de laquelle on consacre en général l'excès de gaz ; pour ce qui est du second cas, les recherches les plus récentes concluent pour la convenance d'envoyer les gaz riches aux fours MARTIN.

Mais sans vouloir nier qu'il existe beaucoup de cokeries ayant un fort excès de gaz, il ne faut pas oublier la valeur d'un combustible gazéifié et possédant un haut pouvoir calorifique.

Nous ne disposons pas ici de l'espace ni du temps nécessaires pour approfondir cette question, qui a donné lieu, en ces dernières années, à tant de suggestions ; qu'il nous suffise d'avoir

indiqué les principaux points en vertu desquels nous croyons pouvoir conclure que la source proposée par Claude peut prétendre à une place de premier rang, d'un point de vue économique, seulement dans les cas fréquents mais pas très nombreux, néanmoins, où l'on dispose d'un surplus de gaz et où l'on ne peut en tirer parti autrement.

Cette solution pourra retirer un avantage notable de la réalisation appropriée de procédés permettant de gazéifier les résidus à haute teneur en cendres, qu'actuellement on envoie le plus souvent aux déchets de la mine.

4o *Procédé B. A. S. F.*

Suivant la conception consistant à préparer en même temps l'azote et l'hydrogène, la B.A.S.F. a élaboré un procédé spécial basé sur l'emploi de mélanges de gaz à l'eau et de gaz pauvre.

La première idée d'avoir recours à des mélanges de ce genre est due au prof. Camille Matignon, qui l'a fait breveter en 1910 au nom de la « Société des Nitrures ».

Au gaz pauvre, on peut attribuer schématiquement la composition suivante :

N^2	70 %
CO	27 —
CO^2.	3 —

et au gaz à l'eau, la suivante :

H^2	50 %
CO	45 —
CO^2.	2 —
N^2	3 —

A cette époque, on connaissait un moyen de remplacer volume à volume CO par H^2, au moyen de la réaction :

$$H^2O + CO \rightleftarrows CO^2 + H^2$$

par l'action sur la chaux au rouge naissant.

En même temps, l'anhydride carbonique se fixe sur la chaux :

$$CaO + CO^2 \rightleftarrows CaCO^3.$$

Sur ces réactions et sur cette autre :

$$C + 2\ H^2O \rightleftarrows CO^2 + 2\ H^2,$$

étaient basés un certain nombre de brevets de la Griesheim-Elektron, pour préparer l'hydrogène en faisant agir, entre 600o et 800o, sous 10 atmosphères de pression, de la vapeur d'eau sur un mélange de chaux et de charbon.

Pour cette dernière partie de la substitution de l'oxyde de carbone par l'hydrogène, le brevet de la « Société des Nitrures » rencontra de l'opposition, en Allemagne, de la part de la « Chemische Fabrik Griesheim-Elektron », après que le Patentamt eut reconnu la brevetabilité du groupe de réactions connues, en vue d'obtenir un effet technique nouveau.

Une fois réalisées l'absorption de CO^2 et la substitution de CO, on a les mélanges suivants :

N^2	70	3
H^2	27	95

En prenant 32,8 % du premier et 67,2 % du second, on obtient le mélange voulu : N^2 25 %, H^2 75 %. Après avoir installé les procédés Linde pour l'azote, les procédés Messerschmidt et Linde-Frank-Caro pour l'hydrogène, la B.A.S.F. s'est attachée à un procédé mixte (elle paraît avoir échangé avec la « Société des Nitrures » d'autres brevets avec celui qui a été cité plus haut) ; elle opère la réaction :

$$CO + 2\ H^2O \rightleftarrows CO^2 + H^2 + 10.000\ \text{cal.}$$

en présence d'un catalyseur spécial en fer, à la température de 500oC., avec trois volumes de vapeur d'eau pour un volume de CO. Dans de telles conditions, et avec des mélanges de la composition voulue pour arriver au rapport final $N^2 : H^2 = 1/3$, la teneur de CO résiduaire est d'environ 2 %.

Le mélange de N^2, H^2, CO^2 et CO ainsi obtenu est comprimé et purifié successivement par lavage à l'eau, à la soude caustique et avec une solution ammoniacale de sels de cuivre ; on obtient ainsi un mélange final azote-hydrogène de grande pureté.

Les détails technologiques de cette méthode de travail sortiraient des limites imposées à cette notice ; elle constitue à bon droit un titre d'orgueil pour les techniciens qui ont su la mener à bien. Les descriptions qui, depuis l'armistice, ont été faites des usines d'Oppau et de Mersebourg et la relation des travaux accomplis à la « Nitrogen Plant N° 1 » du Gouvernement américain, pendant la guerre, permettent de se faire une idée claire de l'œuvre colossale accomplie par l'industrie allemande, et de l'harmonie parfaite existant entre le système adopté et les conditions particulières du pays.

La préparation du mélange exige une consommation de charbon de 3 Kg. par Kg. d'ammoniaque fixée, plus un Kw.-heure environ pour toute la partie mécanique rattachée à la préparation du gaz, et sans tenir compte de l'énergie nécessaire à la synthèse.

Mais il faut remarquer que, dans une usine de ce genre, on pourra difficilement disposer d'énergie hydro-électrique et que le Kw.-heure nécessaire correspond à 0,5 Kg. de coke au moins, dans de grosses usines à moteurs à combustion interne. Si l'on se rappelle qu'avec la méthode électrolytique, d'autre part, il faut 13,2 Kw.-heure pour l'hydrogène et 0,2 Kw.-heure pour l'azote, au total 13,4 Kw.-heure, contre 3,5 Kg. de carbone dans le cas actuel, on voit que la parité est représentée environ par l'équivalence de 1 Kw.-heure et 0,25 Kg. de coke.

Il est vrai que tout le combustible nécessaire pour le gaz pauvre, les chaudières, la force motrice, etc., est représenté par des lignites, dans les usines allemandes ; mais il faut se rappeler les énormes dépenses d'installations, de manutention et d'exploitation, en particulier pour la purification.

Il faut y ajouter l'absolue nécessité de créer des usines centrales de grande puissance dans des endroits déterminés, la nécessité d'avoir un personnel spécialisé et attentif pour conduire en parfaite harmonie toutes les phases compliquées des opérations.

Ce mécanisme parfait risque certainement, par ses possibilités, de faire sentir sa concurrence sur les divers marchés, plutôt que par la facilité avec laquelle il pourra être installé ailleurs. Il a à son actif la libre disposition de grandes masses d'anhydride carbonique, dont nous verrons tout à l'heure l'importance.

La comparaison exacte entre cette méthode et les autres n'est assurément pas facile. Nous reproduisons ici quelques chiffres connus. L'usine d'Oppau, dont la production journalière était de 220 tonnes d'azote, employait, d'après le rapport du lieutenant américain R.-E. Mc Connell :

	1.500 ouvriers ordinaires,
	3.000 mécaniciens,
	350 employés,
	300 chimistes,
au total. .	5.150 hommes,

dont 12 % représentent un personnel de « conception », soit plus de 23 hommes par tonne d'azote produite.

La petite usine italienne de la S.I.A.S., à Nera Montoro (procédé Casale), pour une production ne dépassant pas 7 tonnes par jour d'azote, emploie en tout 120 personnes, soit seulement 17 hommes par tonne d'azote fixé.

Si l'on tient compte de ce que ces deux usines ont une capacité de production qui se trouve dans le rapport de 1 à 30, on voit immédiatement l'importance des chiffres. Et aujourd'hui, même dans les pays à salaires très bas, la journée de 6 hommes vaut presque une tonne de charbon (sans parler des salaires américains).

C. Production de force motrice.

Comme on l'a vu, le problème de la production de l'azote, et surtout de l'hydrogène, s'il ne se réduit pas à un problème de charbon, devient un problème d'énergie disponible. D'autre

part, dans tous les autres procédés de fixation de l'azote, on rencontre, à l'avant-plan, un problème d'énergie.

Les chiffres principaux relatifs aux matières premières nécessaires ont été rassemblés dans le tableau suivant :

Procédé		Par tonne d'azote fixé comme	
		Ammoniaque	Acide nitrique
A l'arce	Énergie	—	56.000 Kw.-h.
	Charbon	—	—
A la cyanamide	Énergie	18.500 Kw.-h.	20.550 Kw.-h.
	Charbon	4.350 Kg.	4.830 Kg.
	Calcaire	7.900 Kg.	8.770 Kg.
	Carbonate de soude	200 Kg.	222 Kg.
Synthétique (hydrogène électrolytique)	Énergie	17.600 Kw.-h.	19.550 Kw.-h.
	Charbon	—	—
Synthétique (procédé B.A.S.F.)	Énergie	2.100 Kw.-h.	2.330 Kw.-h.
	Charbon	2.600 Kg.	2.890 Kg.
Synthétique (procédé CLAUDE)	Énergie	2.500 Kw.-h.	2.772 Kw.-h.
	Gaz de fours à coke	10.000.000 de cal.	

On a, dans la première partie de cette notice, examiné les ressources mondiales en charbon, et leurs conditions actuelles ; le privilège de posséder de grandes réserves de charbon appartient à peu de nations, et tous les autres pays pauvres en cette matière doivent plutôt considérer les possibilités d'employer l'énergie électrique. La situation mondiale de l'énergie hydraulique disponible peut être représentée, de façon générale, par le tableau suivant :

	Pays	Energie			HP par	
		Potentielle en milliers de HP	Utilisée			
			en milliers de HP	%	Km²	100 habitants
Europe	France	4.700	1.400	29,79	2,50	3,55
	Norvège	5.500	1.350	24,55	4,36	51,29
	Suède	4.500	1.200	26,67	2,92	20,33
	Italie	3.800	1.150	30,26	3,70	2,96
	Suisse	4.000	860	21,50	20,82	22,13
	Allemagne	1.425	618	43,37	1,31	1,03
	Espagne	4.000	600	15,00	1,19	2,85
	Angleterre	585	210	35,90	0,56	0,45
	Autriche	3.000	205	6,83	2,57	3,34
	Finlande	1.500	185	12,33	0,57	5,55
	Yougoslavie	2.600	125	4,81	0,50	1,07
	Russie	2.000	100	5,00	—	0,12
Amérique	Etats-Unis	28.000	9.243	33,01	1,18	8,75
	Canada	20.000	2.756	13,78	0,29	31,42
	Mexique	6.000	400	6,67	0,20	2,77
	Amérique du Sud	54.000	424	0,79	0,02	—
Asie	Japon	6.000	1.000	16,67	2,61	1,79
	Inde	27.000	150	0,56	0,03	0,05

Si l'on exempte quelques pays privilégiés, tels que la Suède, la Norvège, la Suisse et le Canada, et peut-être, pour l'avenir, l'Amérique du Sud, dans les autres, les ressources ne sont pas excessivement élevées, si l'on considère que, avec le progrès de la mécanique, les besoins d'énergie seront, dans un avenir assez proche, de 0,5 HP par habitant, alors que la consommation d'azote peut être évaluée à 0,5 Kg. La dépense d'énergie nécessaire pour le fixer ne doit donc pas nous préoccuper outre mesure.

Mais ce qui doit, par contre, retenir notre attention, c'est le prix relatif de la fixation de l'azote dans diverses conditions particulières.

Le prix actuel de l'énergie hydroélectrique dépend de divers facteurs :

1° Le prix de l'installation et, par conséquent, les dépenses d'entretien d'amortissement et les intérêts du capital engagé ;

2° Les frais de l'exploitation ;

3° Le prix du transport aux centres de consommation.

Le premier et le dernier postes sont ceux qui ont la plus grande importance, et leur valeur règle toute la question.

En effet, à part les frais de production, l'énergie électrique a une valeur incontestable qui dépend de la demande et par conséquent du rapport avec le prix de revient que l'on peut atteindre avec les autres systèmes de production. Mais le besoin est fonction du centre d'emploi, et par conséquent englobe les frais de transport qui, aujourd'hui, ont une grande importance.

Nous citerons quelques chiffres dont nous disposons, pour donner une idée du problème.

Dans l'usine, récemment construite, de la Sila, en Calabre, l'énergie hydroélectrique est produite dans de telles conditions qu'on peut la vendre à raison de 0,06 lire par Kw.-heure à proximité des usines. Le transport de cette énergie jusqu'à Naples grèverait le prix de revient de 0,15 lire par Kw.-heure, c'est-à-dire 75 % du prix global dans le centre d'emploi. A ce prix, et même à moins encore, on peut actuellement espérer produire l'énergie dans une grande centrale thermique située dans un port de mer et, par conséquent, dans de bonnes conditions pour le ravitaillement en combustible.

C'est pourquoi les industries qui utilisent de l'énergie, qui exigent une faible consommation d'autres matières premières, et fabriquent en même temps des produits pouvant supporter les frais de transport, se trouvent dans des conditions assez avantageuses.

Mais la tendance actuelle de l'utilisation de l'énergie hydraulique montre un autre aspect du problème, qui n'est pas négligeable.

La construction des grands bassins réservoirs et la liaison des divers réseaux de distribution avec l'unification des fréquences, éliminent en grande partie l'avantage provenant de l'utilisation continue. Les usines ayant des bassins de grande capacité serviront de régulateurs de l'emploi ; et aujourd'hui, il n'est plus rare de rencontrer une utilisation annuelle moyenne de 80 % du nombre total de Kw.-heure produits.

Dans beaucoup de centres, l'azote ne manquerait pas d'occasions de mettre à profit l'énergie hydroélectrique sur la base d'un centième de lire-or par Kw.-heure ; mais sommes-nous sûrs que dans un avenir plus ou moins proche, les constructeurs de semblables usines ne trouveront pas un moyen de vendre leur énergie à des conditions beaucoup plus avantageuses ?

Tel est le problème qu'il faut approfondir attentivement, en étudiant isolément chacun des cas.

Mais pour faire une évaluation de ce genre, il faut tenir compte d'autres facteurs. J'ai fait remarquer que le prix de revient de l'énergie hydroélectrique sur le lieu de production, dépend presque exclusivement du prix de revient de l'usine centrale, et j'ai démontré précédemment que le coût de la production de l'hydrogène électrolytique dépend en majeure partie du prix de l'énergie hydroélectrique, tandis que, d'autre part, les frais d'exploitation sont très élevés dans les usines du type B.A.S.F.

Le prix de revient de l'usine d'Oppau, capable de produire 200 tonnes d'azote par jour, est évalué à 75.000 livres sterling par tonne-jour. Or, l'usine que la « Montecatini » construit à Merano, sur le Haut Adige, pour y produire 50 tonnes d'ammoniaque par jour, coûtera en tout, y compris le prix de la centrale électrique, 100.000.000 de lires italiennes, soit en chiffres ronds 20.000 livres sterling par tonne-jour d'azote fixé.

Donc, les chiffres d'installation compensent à eux seuls la majeure partie du prix de revient de l'hydrogène.

Ces chiffres permettent de se faire une idée nette de l'influence que le coût total de l'usine peut avoir sur la solution de tout le problème, et montrent comment les simples comparaisons brutes, faites sur la base des consommations, perdent toute signification.

Examinons à présent le bilan de la production de l'énergie par des moyens thermiques.

Actuellement, les systèmes de travail sont essentiellement au nombre de deux, du moins pour les grandes centrales, à savoir :

1° Emploi de la vapeur dans de grands turbo-générateurs ;

2° Emploi de gaz pauvre dans de gros moteurs à combustion.

La première méthode a été attentivement étudiée par le « Nitrogen Products Committee » anglais, lequel fournit les renseignements suivants, pour une centrale de la puissance de 100.000 Kw.

Puissance installée.	125.000 Kw.
Charge maximum effectuée, à marche continue	100.000 »
30 chaudières installées.	1.500.000 Klb.vap.-heure.
24 chaudières en marche	1.200.000 Klb.vap.-heure.
Puissance des turbo-alternateurs.	25.000 Kw.

Sur la base des prix d'avant guerre, les frais d'installation d'une station de ce genre s'élèvent à 1.026.000 livres sterling, soit 10,260 livres par Kw. produit.

Le prix de revient, exprimé en livres sterling, par Kw.-an, est indiqué dans le tableau suivant, en fonction du prix d'une tonne de charbon (ou de la quantité équivalente d'autres combustibles).

Facteurs de charge	Prix de la tonne de charbon				
	5 s.	10 s.	20 s.	30 s.	40 s.
(A) 95 % (8.322 heures). . .	2,942	4,428	7,400	10,372	13,344
(B) 97.5 % (8.541 heures). . .	2,982	4,508	7,559	10,610	13,661
(C) 100.0 % (8.760 heures). . .	3,018	4,582	7,710	10,838	13,956

Actuellement, on peut estimer le prix moyen du bon charbon, à la mine, aux environs de 20 sh. la tonne ; mais, naturellement, cette valeur varie avec chaque cas. Dans les ports de la Méditerranée, les prix oscillent autour de 35 sh. par tonne.

On trouve des conditions très avantageuses dans les gisements allemands de lignite.

Avant la guerre, le prix, à la mine, variait de 1,80 à 3,89 Mk. par tonne ; aujourd'hui, on peut prévoir un prix variable de 8 à 15 sh. pour la quantité de lignite équivalent à une tonne de charbon, ce qui impliquerait un prix maximum de 1,5 centième de lire-or par Kw.-heure. Conformément à ce qui précède, on a à maintes reprises affirmé que dans les grosses centrales thermiques fonctionnant avec du lignite, on pouvait prévoir, en Allemagne, qu'on ne s'écarterait pas trop des prix atteints par les usines hydroélectriques ordinaires.

Voilà pourquoi, actuellement, les Allemands se préoccupent spécialement de fabriquer des engrais azotés à teneur en azote très élevée (47 % dans l'urée) pour pouvoir supporter les frais de transport à longue distance, et cela d'autant plus que l'économie de leur système

consiste essentiellement à créer des usines colossales dans les quelques centres peu nombreux, où l'on peut réaliser les conditions favorables citées plus haut.

On ne relèverait que des différences peu marquées, dans l'hypothèse où l'on ferait marcher les centrales avec des gazogènes accouplés à des moteurs à explosion, solution préférée en général pour l'utilisation des combustibles pauvres.

Le tableau ci-dessous fournit les données de consommation par HP-heure dans les divers cas exprimés en Kg. de charbon ou en m³ de gaz, toujours avec moteurs à grosse puissance.

	Pouvoir calorifique	Consommation
	—	—
Anthracite	7.500	0.38 Kg.
Gaz d'anthracite	1.250	2.00 m³
Coke	7.000	0.41 Kg.
Gaz de coke	1.150	2.20 m³
Lignite en briquettes	4.800	0.60 Kg.
Gaz de lignite	1.150	2.20 m³
Gaz de haut fourneau	950	2.55 m³
Gaz de fours à coke	4.500	0.55 m³

Les données de fonctionnement sont donc des plus variées, suivant les conditions, jusqu'au cas limite qui peut se présenter dans les pays riches en sources naturelles de gaz combustibles, comme la Roumanie.

Ce qui précède fait ressortir l'importance que peut prendre le problème de la production de l'énergie, et fait comprendre pourquoi certains procédés résistent en présence de procédés nouveaux, comme par exemple la production de l'acide nitrique synthétique dans les pays scandinaves, malgré l'énorme consommation d'énergie.

Les chiffres reproduits plus haut nous serviront spécialement à discuter la position de l'industrie de la cyanamide de calcium, laquelle, comme il résulte du tableau comparatif figurant au début de ce chapitre, occupe une position intermédiaire entre les diverses méthodes de fixation de l'azote.

§ 5. — PRODUCTION DE LA CYANAMIDE CALCIQUE

Cette préparation s'effectue en deux phases. On part de la chaux et du carbone et l'on prépare le carbure de calcium au four électrique.

$$\text{Ca O} + 3\,\text{C} \leftrightarrows \text{Ca C}^2 + 3\,\text{CO}$$

Ensuite, on fait agir l'azote sur le carbure pulvérisé, obtenant un mélange de cyanamide calcique et de carbone.

$$\text{Ca C}^2 + \text{N}^2 \rightleftarrows \text{Ca CN}^2 + \text{C} \qquad (1).$$

Tout récemment, KAMEYAMA a réussi à préparer Ca CN^2 pur en chauffant l'urée avec la chaux au rouge, ou la dicyadiamide avec la chaux à 900-1000°.

On a pu établir ainsi définitivement la chaleur de formation à partir des éléments (94.800 cal.) et la tonalité thermique de la réaction (1) correspondant à 77.800 cal.

Les études sur la préparation de la cyanamide calcique sont suffisamment connues pour être seulement résumées. Il suffit de rappeler que la réaction se fait à une vitesse suffisante autour de 1000° et que l'exothermicité de la réaction permet de chauffer seulement pendant la première phase du processus.

A part quelques essais, qui jusqu'à présent ne se sont pas imposés, pour l'azotation en procédé continu (Ljunga Werk de la « Superfosfat Fabrik Aktiebolag »), on adopte en général le procédé intermittent.

Les inconvénients de l'azotation discontinue sont principalement les suivants :

1° La grande dépense de main-d'œuvre et les complications de l'installation, qui doit comprendre un grand nombre de petites unités ;

2° La faible utilisation de l'azote (on est obligé d'employer environ 265% de la quantité fixée).

Malgré cela, cette méthode de travail, introduite par FRANK et CARO, est celle qui est la plus employée aujourd'hui, et a été adoptée par le Gouvernement américain dans l'immense usine construite à Muscle Shoals pendant la guerre.

Un procédé continu et à chauffage externe est celui de POLZENIUS adopté par la « A. G. für Stickstoff Düngen » dans son usine de Knapsak et dans la fabrique roumaine de Dicio-San Martin.

Dans le procédé POLZENIUS, le carbure de calcium pulvérisé qui doit être soumis à l'azotation, est contenu dans des récipients d'environ $0{,}50 \times 0{,}30 \times 0{,}20 m^3$; quinze de ceux-ci sont mis sur un chariot, et près d'une trentaine de chariots se trouvent en même temps dans un four tubulaire, dont ils parcourent la longueur qui est de plus de 35 mètres. Le four a un diamètre de près de 2 mètres, est construit avec des grosses cuirasses de 6 centimètres et sur une longueur de près de 20 mètres est entouré d'une maçonnerie en réfractaire, dans laquelle on fait brûler du gaz.

La température se maintient autour de 800°. A Knapsak, on emploie du gaz de lignite, car la fabrique est située sur le grand gisement de lignite au sud-ouest de Cologne, et à Dicio-San Martin on emploie le gaz méthane qui s'y trouve en grande abondance. Dans cette dernière fabrique, la production d'énergie électrique est faite par turbo-générateurs alimentés par des chaudières sous lesquelles on fait brûler du méthane, les gaz de la combustion qui, théoriquement, devraient satisfaire à l'équation suivante :

$$CH^4 + 2\ O^2 + 8\ N^2 = CO^2 + 2\ H^2O + 8\ N^2$$

contiennent en pratique un peu plus de 80 % d'azote outre l'anhydride carbonique et l'oxygène. Une simple purification par passage à travers du cuivre au rouge et une tour à chaux permet d'obtenir d'une façon économique l'azote nécessaire.

Pour abaisser la température de travail, on ajoute un catalyseur (5 % de $CaCl^2$), c'est pourquoi la cyanamide calcique produite de cette façon a une teneur en azote un peu plus basse que celle obtenue par le procédé intermittent d'ODDA ; mais la méthode est précieuse dans les centres pauvres en énergie électrique et riches en combustibles à bon marché.

Par exemple, la fabrique de Knapsak a une puissance de fabrication de 10.000 tonnes de cyanamide calcique par mois et consomme 140.000 tonnes de lignites et 3.000 tonnes de briquettes.

La fabrique roumaine a une puissance de 2.500 tonnes par mois et consomme 15.000 mc. de gaz à l'heure en pleine marche.

Partout ailleurs, aujourd'hui, fonctionne le procédé discontinu, lequel exige en chiffre rond 0,5 Kw an pour chaque tonne de cyanamide à 20 % d'azote. Nous avons vu que à Knapsak on a besoin de près de 14 tonnes de lignite par tonne de cyanamide en excluant de ce chiffre le coke ; mais en y comprenant la quantité nécessaire à la transformation en ammoniaque (près de 20 %). En tous cas, en admettant le chiffre de 10.000 tonnes, on voit facilement que cette solution purement thermique peut convenir dans quelques conditions tout à fait particulières. Avant la guerre, 10 tonnes de lignite sur le carreau de la mine pouvaient valoir en moyenne, en Allemagne, 25 Mk., et ce prix pouvait bien soutenir la concurrence des 0,5 Kw-an à des conditions moyennes.

L'importance de l'industrie de la cyanamide calcique a été très grande jusqu'à l'avènement du procédé de synthèse directe de l'ammoniaque, et même au début de la guerre mondiale le premier effort de l'Allemagne pour s'approvisionner en azote a été effectué par la cyanamide calcique.

Qu'arrivera-t-il de cette industrie en face du procédé de synthèse directe ?

Commençons par examiner les conditions économiques de production.

Celle-ci se fait en deux stades :

1º Préparation du carbure de calcium ;

2º Azotation du carbure.

Pour chaque tonne de carbure, on a besoin de :

Chaux	950 Kg.
Anthracite ou coke	650 —
Électrodes	25 —
Énergie électrique	4.000 Kwh. dans les fours de grande puissance.

La production peut être améliorée dans les grandes unités (HELFENSTEIN) du type fermé dans lequel on peut songer à récupérer le gaz riche en CO. En pratique, l'emploi des grosses unités ne s'est pas très répandu car dans les installations de puissance moyenne l'emploi de gros fours diminue la souplesse de l'usine vis-à-vis des fluctuations éventuelles de l'énergie disponible et puisque, à part quelques cas, on a toujours des usines de moyenne puissance et à régime saisonnier, il ne convient pas d'employer des unités trop grandes. Mais de ce côté, avant de céder le terrain, l'industrie de la cyanamide pourra encore réaliser des progrès. L'emploi de l'électrode continue du type SÖRDERBERG, utilisée pour la première fois à Knapsak dans des fours de 6.000 Kw., a donné de très bons résultats.

En partant du carbure, le procédé d'azotation demande en tout pour le broyage, la production d'azote, la force motrice, le chauffage et la préparation, près de 300 Kwh. par tonne de cyanamide.

Nous avons :	Par tonne de cyanamide	Par tonne d'azote
Chaux	760 Kg.	3.800 Kg.
Anthracite ou coke	520 —	2.600 —
Électrodes	20 —	100 —
Énergie électrique	3.500 Kw.-h.	17.500 Kwh.

A la fin de la guerre, les Américains ont publié quelques renseignements économiques sur la fameuse usine de Muscle Shoals « Nitrogen Plant Nr 2 ». Se basant sur ces renseignements, on peut calculer le prix de revient dans l'usine travaillant à plein (220.000 tonnes par an).

	Quantité annuelle T.	Coût unitaire $	Coût par tonne de cyanamide
Chaux	440.000	1,75	3,50
Coke	118.800	6,00	3,24
Charbon	57.200	3,50	0,91
Électrodes	4.840	120,00	2,64
Énergie Kwh	608.300.000	0,0045	12,44
Divers			2,68
Main-d'œuvre			4,61
Total			$ 30,02
Imprévus			4,50
Total			34,52
Appointements			3,12
Redevances			3,13
Total			40,77
Préparation pour l'emploi en engrais			2,50
Total			$ 43,27

Le coût de l'énergie électrique est certainement élevé. Les Américains ont longtemps espéré obtenir, grâce à la grande digue Wilson sur le Tennesee, un prix de 0,001 $. par Kwh., mais de telles prévisions semblent loin de se vérifier, car les experts croient qu'à moins de travaux extrêmement coûteux, les 600.000 Kw. attendus sont loin de la réalité.

L'analyse du coût américain se traduit par un chiffre de près de 0,2 $. par kilo d'azote produit, ce qui, actuellement, constitue un prix convenable ; mais on ne sait si cela sera vrai à l'avenir. Il est certain que pour quelque temps, la cyanamide calcique pourra supporter les opérations successives conduisant à l'ammoniaque et à l'acide nitrique ; mais elle doit s'affirmer comme engrais azoté direct.

De nombreuses objections ont été soulevées à cet égard, en partie par idée préconçue, en partie pour des raisons effectives, car dans les premiers temps la cyanamide présentait des inconvénients, auxquels actuellement on a en grande partie remédié. Maintenant, on fabrique couramment un produit parfait, sans chaux libre en excès et qui ne donne pas beaucoup de poussière à l'épandage.

Le tableau ci-dessous réunit quelques chiffres sur la production de la cyanamide.

Pays	1914	1916	1918	1920	1922	1923
Allemagne	66.000	170.920	178.000	240.000	238.000	—
Autriche.	(24.000)	(24.000)	(24.000)	—	—	—
France.	14.607	13.713	31.328	15.189	29.000	39.500
Italie	15.556	25.105	12.300	26.900	30.840	44.300
Norvège	14.670	26.409	(180.000)	30.000	—	—
Pologne	—	—	—	—	69.168	39.371
Suède	13.328	26.409	21.528	14.534	20.296	31.304
Suisse	7.500	29.500	40.000	40.000	—	—
Etats - Unis et Canada	(58.000)	(58.000)	(58.000)	(65.000)	(35.562)	(60.000)
Japon.	4.128	209	2.731	(110.000)	101.713	110.987
	177.789	374.265	347.887	539.623	524.579	325.462

Il est intéressant de noter le développement de la production allemande, qui représente en moyenne la moitié de la production mondiale : ceci est dû au fait que tout d'abord l'Allemagne a dû faire face par cette méthode de production à ses besoins de guerre créant les très grandes fabriques de Piesteritz (175.000 tonnes), Chorzow (150.000 tonnes, maintenant en territoire polonais) et Knapsak (140.000 tonnes).

En même temps croissait, mais en proportions beaucoup plus grandes, l'industrie de l'ammoniaque synthétique qui, actuellement, peut fabriquer près de 250.000 tonnes d'ammoniaque par an, ce qui est le quintuple de l'azote fabriqué comme cyanamide.

De même, en Amérique, des deux usines du Gouvernement américain, la « Nitrogen Plant N° 1 » pour la synthèse de l'ammoniaque a été techniquement un insuccès, et cependant maintenant en Amérique on travaille avec ce système et l'on annonce clairement un développement ultérieur, tandis que l'usine N° 2 pour la cyanamide, malgré qu'elle soit en ordre de marche, n'a plus fonctionné depuis l'armistice.

La cyanamide doit se résigner à laisser le terrain là où elle ne peut être employée directement.

En vérité, on s'attendait de divers côtés à une chute plus rapide qu'elle ne l'a été, et les raisons n'en ont pas toujours été très claires.

Une cause importante est à rechercher dans le fait que ceux qui ont construit les usines

coûteuses d'ammoniaque synthétique attendent de les avoir amorties pour commencer la concurrence commerciale ; mais à moins qu'il ne se produise un accord entre les grands groupements financiers, ce fait nouveau sur le marché de l'azote peut se produire d'un moment à l'autre et les Allemands, par suite de l'énorme effort effectué, sont dans des conditions très avantageuses pour le faire.

Limitant son activité à l'agriculture, l'industrie de la cyanamide s'est orientée ces derniers temps vers la production des engrais contenant de l'azote et du phosphore. Sans parler du mélange pur et simple, basé sur la propriété qu'a le phosphate basique de stabiliser la cyanamide, on peut mentionner spécialement le « phosphazote de Gall » fabriqué par la Société d'Electrochimie.

On prépare une solution de cyanamide en décomposant par l'anhydride carbonique le produit brut : on sépare le précipité de CO^3Ca et de graphite, on ajoute de l'acide sulfurique et l'on détermine l'hydrolyse avec formation d'urée qui passe à l'état de sulfate.

Cette solution concentrée de sulfate d'urée, additionnée encore d'acide sulfurique jusqu'à obtenir 50° Bé, est employée dans la préparation du superphosphate et l'on obtient finalement un engrais mixte contenant près de 11 % d'azote et autant de P^2O^5 soluble.

Le « phosphazote » a donné dans la pratique d'excellents résultats.

Cependant on ne pourra conserver à la cyanamide la position que l'on espérait lui maintenir comme produit intermédiaire pour la production de l'acide nitrique.

Mais pour quelque temps et si rien de nouveau ne survient, elle pourra lutter contre le sulfate d'ammoniaque obtenu par voie synthétique, dans les emplois directs à l'agriculture.

§ 6. — LA PRODUCTION DE L'AMMONIAQUE PAR VOIE DE SYNTHÈSE

C'est l'énoncé du principe de l'équilibre mobile, de Le Chatelier, qui a ouvert la voie à la synthèse industrielle de l'ammoniaque. Le grand chimiste français fut le premier à penser que la synthèse de l'ammoniaque serait un des plus beaux exemples à ajouter à la série de tous ceux qu'il avait donnés, à l'appui de son principe, et, vers la fin de 1901, il fit breveter le procédé par synthèse qui revendiquait l'emploi de pressions élevées et de catalyseurs, en indiquant la préférence qu'il y avait lieu d'accorder au fer.

Malheureusement, par suite d'une circonstance fâcheuse, Le Chatelier ne put poursuivre les recherches commencées ; celles-ci furent, plus tard, reprises par Haber, pour aboutir à des résultats qui donnèrent lieu à une polémique avec Nernst.

A la suite de cette polémique, Haber fut conduit à persévérer dans ses recherches, et à préciser toutes les conditions de l'équilibre dans une série de mémoires, restés à bon droit célèbres, et qui furent publiés avec la collaboration d'un certain nombre d'élèves de Haber, parmi lesquels il convient de citer particulièrement le chimiste anglais Le Rossignol.

L'intérêt témoigné par la « Badische Anilin-und Soda-Fabrik » aux recherches de Haber, et la collaboration du technicien de premier ordre qu'est le Dr Bosch, ont conduit à la réalisation pratique du procédé, pour la première fois en Allemagne, dans l'usine d'Oppau.

Il est facile de démontrer que le problème de la synthèse de l'ammoniaque — à part les questions techniques compliquées qu'elle comporte — est, en premier lieu, un problème de production d'hydrogène.

Pour chaque kilogramme d'ammoniaque, il faut en pratique 2,2 m³ d'hydrogène et 0,7 m³ d'azote. Tandis que ce dernier peut être obtenu à bon compte grâce aux procédés par liquéfaction, le premier, comme nous l'avons vu, exige ou bien des procédés compliqués, et des consommations élevées de combustibles, ou bien de grandes quantités d'énergie, dans le cas de l'emploi du procédé électrolytique.

Le « Nitrogen Products Committee » anglais s'est livré à un calcul exact du prix de revient

de la production d'une tonne d'ammoniaque par le procédé synthétique ; les chiffres auxquels il est arrivé sont reproduits dans le tableau ci-dessous. Sans vouloir leur attribuer une valeur absolue, on peut y trouver néanmoins la confirmation de l'assertion que nous avons formulée plus haut.

	Prix de revient par tonne de NH^3	% du total
	—	—
a) Hydrogène, 2.180 m³	9,625	61,6
b) Azote, 736 m³	0,650	4,2
c) Salaires (excepté la section « gaz »)	0,234	1,5
d) Energie nécessaire à la compression et au chauffage des catalyseurs (à 0,25 d. par Kw.-h.) 1.500 Kw.-h.	1,562	10,1
e) Réparations (section « catalyse ») 10 %	1,000	6,4
f) Surveillance	0,060	0,4
g) Frais généraux	0,300	2,0
h) Dépenses fixes	0,300	2,0
i) Dépréciation (section « catalyse ») 10 %	1,000	6,4
k) Dépréciation et réparations pour le restant de l'établissement, à 10 %	0,840	5,4
Livres sterling	15,571	100,0

L'hydrogène intervient pour 61 % dans le prix de revient industriel, en ne tenant pas compte de l'intérêt du capital placé.

A) Procédé Haber et Bosch.

Ce procédé a été réalisé dans les usines d'Oppau et de Mersebourg. La première a une capacité de production d'environ 200 tonnes par jour, et la seconde, qui est en voie de constant agrandissement, doit avoir actuellement une capacité de production variant du triple au quadruple de celle d'Oppau.

Les caractéristiques essentielles du procédé Haber-Bosch, à part la production du mélange gazeux, sont les suivantes :

Travail sous une pression de 200 atmosphères, avec obtention d'une concentration en ammoniaque de 5 % environ ; absorption de l'ammoniaque par de l'eau, sous forme de solution saturée ; utilisation des gaz en cycle, grâce à l'emploi de pompes de circulation appropriées.

Dans l'ensemble, ce procédé exige, pour chaque tonne d'ammoniaque produite sous forme de solution à 20 %, les matières premières suivantes :

Coke	1.500 kgr.
Lignite (à 4.200 calories)	2.500 kgr.

L'énergie requise par la force motrice est d'environ 1.500 Kw.-h., dont la moitié pour la préparation des gaz (gazogènes, insufflation d'air, circulation des liquides dans les tours d'absorption, etc.), tandis que l'autre moitié est absorbée par la synthèse (compression et circulation des gaz, et circulation de l'eau pour l'absorption de l'ammoniaque).

Une des caractéristiques de l'usine d'Oppau, c'est le remarquable système de récupération de la chaleur dégagée dans la tour de catalyse, grâce auquel il est superflu, paraît-il, de chauffer les catalyseurs, si ce n'est dans la phase de mise en marche.

Par contre, dans beaucoup d'autres procédés, on préfère réduire notablement la récupération, en chauffant le catalyseur au moyen d'une résistance appropriée, ce qui exige un

supplément de consommation d'énergie d'environ 200 à 250 Kwh. par tonne d'ammoniaque fixée, mais cela permet une grande simplification de l'outillage.

En général, on ne se sert pas de l'ammoniaque sous forme de solution ; on préfère la transformer en sulfate d'ammoniaque, ou bien l'oxyder en acide nitrique. C'est pourquoi, dans les usines de ce type, il est nécessaire d'avoir des colonnes de distillation ; la consommation de vapeur est d'environ 1 kilogramme par kilogramme d'ammoniaque. Toutefois, nous verrons plus loin quels perfectionnements l'on peut apporter dans ce sens.

Etant donnée la nécessité de fixer l'ammoniaque sous forme de sels, il y a lieu de tenir compte d'un grand avantage que présente le procédé Haber-Bosch, à savoir qu'on dispose d'anhydride carbonique comme sous-produit.

La moitié environ de l'hydrogène employé provient de l'action réductrice de CO sur la vapeur d'eau. En chiffres ronds, pour chaque kilogramme d'ammoniaque fixée, on obtient, en tenant compte des pertes, 2 kilogrammes d'anhydride carbonique, c'est-à-dire 0,77 molécule-gramme de CO^2 par molécule-gramme de NH^3.

Cet anhydride carbonique donne lieu à diverses utilisations possibles :

1° Préparation de carbonate d'ammoniaque :

$$2\,NH^3 + CO^2 + H^2O = (NH^4)^2CO^3$$

2° Préparation de sulfate d'ammoniaque au moyen du gypse :

$$2\,NH^3 + Ca\,SO^4 + CO^2 + H^2O = (NH^4)^2SO^4 + Ca\,CO^3$$

3° Préparation d'urée, par déshydratation du carbamate d'ammoniaque :

$$2\,NH^3 + CO^2 \rightleftarrows CO \langle^{ONH^4}_{NH^2}$$

$$CO \langle^{ONH^4}_{NH^2} \leftrightarrows CO \langle^{NH^2}_{NH^2} + H^2O$$

· Dans toutes ces réactions, il faut 1/2 molécule de CO^2 pour une molécule de NH^3.

4° On arrive à une consommation équivalente en fixant l'ammoniaque sous forme de chlorure, dans le cycle de fabrication du carbonate de soude suivant le procédé Schreib, comme Claude l'a proposé récemment :

$$NaCl + CO^2 + NH^3 + H^2O \rightleftarrows NH^4Cl + NaHCO^3$$
$$2\,NaHCO^3 \leftrightarrows Na^2CO^3 + H^2O + CO^2$$

Chacun de ces systèmes permet de fixer l'ammoniaque sans dépense ultérieure de réactifs.

Le premier système a été adopté dans l'usine de Billingham, en Angleterre, laquelle fonctionne suivant le procédé Haber légèrement modifié. Mais il y a cet inconvénient, que le sel se décompose facilement, ce qui entraîne des pertes d'ammoniaque.

C'est pourquoi, à Billingham de même qu'à Mersebourg, on préfère fixer l'ammoniaque sous forme de sulfate, en appliquant le deuxième procédé. C'est, incontestablement, beaucoup plus avantageux, quand on dispose, à proximité, d'une carrière de pierre à plâtre.

Un pareil système de préparation du sulfate d'ammoniaque présente les avantages suivants :

a) Suppression de la dépense relative à l'acide ;
b) Suppression de la distillation de l'ammoniaque.

Mais ce procédé exige que la pierre à plâtre soit broyée très finement ; il faut un mode opératoire beaucoup plus délicat, et les solutions obtenues doivent être évaporées dans des appareils à multiple effet. Naturellement, ce procédé constitue un privilège des usines qui disposent d'anhydride carbonique comme sous-produit sans valeur.

On peut, semble-t-il, dire la même chose du quatrième procédé, lequel exige en outre le voisinage d'une mine de sel gemme, condition indispensable pour la production économique de carbonate de soude.

A ce propos, il est intéressant de remarquer que, bien que l'association des deux fabrications eût déjà été réalisée à Oppau, avant l'armistice, ce mode opératoire ne s'est pas étendu, contrairement à toutes les prévisions.

Il faut considérer cependant que le procédé SOLVAY est, au point de vue industriel, tellément perfectionné, aujourd'hui, qu'on consomme 2 kilogrammes à peine d'ammoniaque par tonne de carbonate produite ; et avant qu'on ne soit parvenu à amener d'autres procédés à ce degré de perfection, il faudra encore attendre longtemps ; il est, d'ailleurs, superflu de faire ressortir l'importance que la consommation d'ammoniaque peut avoir sur le prix de revient du produit.

Il reste enfin à dire quelques mots sur le troisième procédé, la *préparation de l'urée.*

L'importance de ce produit a déjà été mise en relief au cours de cette communication, au point de vue de sa teneur élevée en azote (46 %), encore plus élevée que celle du nitrate d'ammoniaque (36 %).

Le prof. MATIGNON s'est livré récemment à des recherches approfondies sur cette question et il a indiqué les caractéristiques essentielles du procédé de préparation dans ses deux phases : formation du carbonate d'ammoniaque et déshydratation. Sans vouloir entrer dans des détails, nous noterons seulement qu'en ce qui concerne une application industrielle possible de ce produit, bien des points restent encore obscurs.

D'après les données publiées par MATIGNON, on n'arriverait pas à une transformation du carbonate en urée supérieure à 45 %. tout le reste étant décomposé en CO^2 et NH^3, qui devraient être employés à la préparation du carbonate d'ammoniaque, ou que l'on ferait entrer dans le cycle de la fabrication du carbonate de soude.

Jusqu'ici, on ne possède pas beaucoup de renseignements sur le procédé que la B.A.S.F. applique à Mersebourg ; mais il ne paraît pas qu'on y soit déjà arrivé à produire des tonnages importants.

* * *

Le procédé HABER-BOSCH, bien qu'il soit restreint à deux usines seulement, est celui qui possède actuellement les installations de la capacité de production la plus forte, soit environ 1.000 tonnes d'azote par jour : 200 à Oppau et près de 800 à Mersebourg. A la suite de la confiscation des brevets allemands, le procédé HABER a été installé, avec quelques modifications, en Angleterre, à l'usine de Billingham, appartenant à la « Synthetic Ammonia and Nitrate Ltd », filiale de la « Brunner Mond Co ».

Cet établissement a été construit en vue de la fabrication de 100 à 120 tonnes de sulfate d'ammoniaque par jour ; mais on est actuellement occupé à tripler sa capacité de production.

Enfin, le Gouvernement français a, depuis l'armistice, négocié un accord avec la B.A.S.F., pour s'assurer son concours technique dans une usine qui sera installée à Toulouse, d'une capacité de fabrication de 100 tonnes d'azote par jour.

A la suite de longues discussions et d'un examen comparatif, fait par des techniciens militaires français, l'usine de Toulouse sera construite, pour ce qui a trait à la production des gaz, suivant la méthode HABER-BOSCH, et, pour ce qui a trait à la synthèse, suivant le système CASALE.

B) PROCÉDÉ FAUSER.

A la suite de nombreux essais exécutés dans son usine expérimentale de Novare (Italie), l'ingénieur Giacomo FAUSER s'est arrêté à un mode opératoire sous la pression de 250 atmosphères. Les caractéristiques essentielles du procédé FAUSER résident dans la construction de la bombe de catalyse, laquelle a un simple récupérateur interne, de sorte qu'il y a lieu de chauffer partiellement le catalyseur avec une résistance électrique. Cette méthode, comme je l'ai fait remarquer plus haut, tend à simplifier notablement l'installation, et convient dans les cas où l'on dispose d'énergie électrique à bon marché.

Dans l'ensemble de la production, les usines du système FAUSER sont caractérisées par le procédé de production de l'hydrogène par voie électrolytique, avec un type spécial d'électrolyseur, à la fois d'une grande simplicité de construction et d'un fonctionnement aisé. On peut ainsi réaliser de grosses unités (7 à 14.000 ampères), avec un petit encombrement et avec un volume restreint de liquide, sans circulation (ce qui présente un grand intérêt économique quand on se sert de solutions de KOH en vue d'obtenir une faible résistance électrique), et enfin avec une différence de potentiel peu élevée, quoique la densité de courant soit relativement forte (7 amp. par dm^2).

Nous avons fait allusion plus haut au procédé FAUSER pour la production de l'azote.

Il est à signaler encore que FAUSER emploie la vapeur d'eau, dégagée pendant la neutralisation de $H^2 So^4$ par NH^3, pour distiller - après légère surcompression - les eaux ammoniacales.

Les brevets FAUSER, qui comprennent encore beaucoup de points de détail, que nous omettons d'indiquer ici pour ne pas trop nous étendre, ont été acquis par la Société Montecatini, pour développer en Italie un vaste programme de fixation de l'azote.

Deux usines ont déjà été construites et fonctionnent : une à Novare, d'une puissance installée de 20 tonnes par jour, mais qui, actuellement, ne produit que 5 tonnes, faute d'énergie hydroélectrique suffisante ; l'autre à Agordo, d'une capacité de 10 tonnes par jour.

Il existe, d'autre part, deux usines dont la construction est très avancée : une, à Merano, qui devra produire 50 tonnes par jour, et une autre sur le Coghinas (Sardaigne), d'une capacité de production de 20 tonnes par jour.

Enfin, on a terminé le projet d'une usine à installer à Cotrone et on entreprendra bientôt les travaux de construction ; cet établissement utilisera en partie l'énergie hydro-électrique de la Sila.

C) PROCÉDÉS DIVERS.

A côté du procédé HABER-BOSCH, d'autres se sont développés suivant des directions différentes. Une première idée fondamentale, suivie par de nombreux chercheurs, consiste à obtenir de bonnes concentrations d'ammoniaque dans le mélange gazeux, grâce à l'emploi de catalyseurs appropriés, permettant de réaliser une vitesse de réaction suffisante, tout en opérant à température peu élevée.

Dans cet ordre d'idées, il y a lieu de mentionner les efforts du « Fixed Nitrogen Research Laboratory » des États-Unis, qui est parvenu à opérer dans de bonnes conditions sous une pression de 100 atmosphères, à une température de 375° C.

C'est dans la même direction qu'a travaillé, en Italie, tout d'abord en collaboration avec l'ingénieur ZORZI, puis seul, le prof. Giacomo CARRARA ; il a installé un petit appareil expérimental dans son laboratoire d'électrochimie à l'École Polytechnique Royale de Turin et il y a obtenu des concentrations de 5 à 6 % d'ammoniaque, sous la pression de 100 atmosphères.

Le prof. A.-T. LARSON a publié un certain nombre de notices intéressantes sur divers catalyseurs, au sujet des travaux exécutés au « Fixed Nitrogen Research Laboratory » de Washington. Il faut rappeler également les communications du Dr FRÉJACQUES, relatives aux travaux exécutés à Paris au laboratoire du prof. MATIGNON, au Collège de France.

On a pu, de cette façon, mettre en évidence l'action extrêmement favorable de l'addition, au fer, d'oxydes d'aluminium, de silicium, de zirconium, de cérium et de thorium.

LARSON a aussi mis en évidence l'action d'« exaltateurs » combinés grâce à l'union de deux oxydes à propriétés chimiques assez différentes, par exemple un oxyde fortement basique et un autre ayant un caractère légèrement acide, tels que K^2O et Al^2O^3.

Une discussion de cet ordre nous entraînerait trop loin ; ce qu'il importe de rappeler ici, c'est que, parmi les qualités que peut présenter un catalyseur, il y a lieu de tenir compte particulièrement des suivantes : sa durée, son insensibilité aux impuretés du mélange gazeux, et enfin son prix.

En général, les catalyseurs très actifs sont beaucoup plus sujets à l'empoisonnement, ils

ressentent de façon excessive l'action de la vapeur d'eau, et ils sont facilement mis hors de service ; de même, il semble que la durée des catalyseurs employés sous des pressions très élevées ne soit pas fort longue (de 10 à 15 jours, parfois).

Les catalyseurs très actifs, de même que ceux qu'on emploie sous de fortes pressions, donnent, il est vrai, un rendement plus élevé par unité de volume ; mais il ne faut pas perdre de vue que parmi les éléments du prix de revient — outre le coût de la préparation — interviennent le coût du montage, du démontage et de la mise en place, le temps pendant lequel l'établissement reste inactif, la diminution de production dans les phases initiale et finale, et ainsi de suite.

L'étude du catalyseur présente donc, outre un aspect purement scientifique, un aspect technico-économique, dont il faut tenir compte avant de se prononcer.

Pour ce qui est de l'épuration des gaz, il faut signaler l'ingénieux système américain consistant à insérer un premier tube à catalyse, contenant un catalyseur usé, sur le parcours des gaz, ce qui aurait, paraît-il, donné d'excellents résultats.

Claude a recours à un artifice analogue.

L'emploi des basses pressions, et par conséquent des basses températures, est intéressant non seulement à cause de la diminution des frais de la compression, mais aussi parce qu'il simplifie le problème de la récupération de la chaleur, et parce que, de façon générale, le côté technique de la réalisation s'en trouve extrêmement facilité.

L'unique établissement important existant actuellement, qui travaille à basse pression, est celui qui a été construit suivant les projets de la « General Chemical Company ». Cette société a élaboré pour son compte, et par ses propres moyens, un procédé basé sur l'emploi de mélanges gazeux préparés à partir de gaz mixte ; elle a obtenu, paraît-il, d'excellents résultats pour la purification du mélange, lequel doit être complètement desséché ; on peut alors employer un catalyseur spécial à base d'amidure de sodium. Ceci implique la nécessité de séparer l'ammoniaque par liquéfaction.

La première usine a été construite à Sheffield (Alabama) pour le compte du Gouvernement américain, pendant la guerre (Nitrogen Plant N° 1); elle devait produire 8.000 tonnes d'ammoniaque par an. La première partie, capable de fournir 2.000 tonnes, était achevée à la fin de la guerre ; mais au cours des essais, elle ne donna pas de résultats encourageants. Par la suite, la « General Chemical Company », de concert avec d'autres sociétés et en particulier avec le groupe Solvay, a construit, à Syracuse, une nouvelle usine, qui fonctionne régulièrement depuis trois ans. La pression opératoire choisie est de 90 atmosphères ; la capacité de production, prévue de 10 tonnes, a été, sans modifications essentielles, portée à 15 tonnes ; actuellement, on a presque terminé les travaux nécessaires pour doubler cette production, grâce à la construction d'une unité nouvelle.

Il est intéressant de noter que, dans cette usine, les catalyseurs durent plusieurs années ; mais il faudrait savoir avec précision combien on dépense pour l'épuration des gaz, comparativement aux autres systèmes.

D) Les Hyperpressions.

Parallèlement à l'essai de développer un procédé à basse pression, Claude, en France, s'est résolument lancé dans la voie des hyperpressions. Il a tout de suite signalé toute une série d'avantages que présente ce mode opératoire :

1° Réduction du volume des appareils ;

2° Augmentation de la concentration de l'ammoniaque ;

3° Elimination de la récupération de la chaleur ;

4° Possibilité de recueillir directement l'ammoniaque à l'état liquide.

On pouvait donc travailler très facilement, même avec de petites unités, et, avec celles-ci,

on pouvait obtenir directement de l'ammoniaque liquide, ce qui présente un grand intérêt ; malheureusement, la demande d'ammoniaque liquide constitue une fraction si minime de la demande totale, qu'il n'y a pas lieu de la faire entrer en ligne de compte, quand on considère des usines de grandes dimensions.

En effet, si l'obtention de l'ammoniaque à l'état liquide représente un avantage appréciable, au point de vue du traitement ultérieur, elle constitue un inconvénient au point de vue du magasinage. En effet, la nécessité de disposer de réservoirs pour les solutions ammoniacales, diffère considérablement de la nécessité de disposer de bouteilles pour l'ammoniaque liquide.

Enfin, le travail à pression élevée entraîne toujours une plus grande dépense d'énergie mécanique, pour la compression, et cette plus grande dépense absorbe plusieurs fois les frais de distillation de l'ammoniaque, dont on fait l'économie.

Pour ce qui est du premier avantage (réduction du volume des appareils), on ne le réalise qu'en opérant par le procédé par circulation du gaz ; mais si l'on opère avec beaucoup de tubes de catalyse en série, comme dans les installations CLAUDE, une fraction notable de cet avantage disparaît.

Dans le schéma général du mode opératoire, c'est ce point qui différencie les deux procédés à haute pression en usage aujourd'hui : le système CLAUDE et le système CASALE.

Dans le système CLAUDE, on envoie le mélange comprimé à 1.000 atmosphères dans un premier tube de catalyse, pour éliminer CO, puis dans deux tubes disposés en parallèle, qui exécutent le premier stade de la conversion, en donnant une teneur de 25 % d'ammoniaque, ce qui correspond à la conversion de 40 % du gaz initial. Le gaz restant, après condensation dans un réfrigérant à eau, passe successivement dans deux autres tubes de catalyse, disposés en série entre eux et avec les deux précédents, lesquels sont suivis chacun du réfrigérant. Comme à chaque passage 40 % du volume azote-hydrogène se combinent, à la fin il ne restera qu'un peu plus de 20 % du gaz d'alimentation ; on le fait se dilater, on le prive d'ammoniaque par lavage avec des solutions diluées d'acide sulfurique, et on le renvoie aux compresseurs.

Il ne semble pas que ce système présente tous les avantages : il exige, quand les catalyseurs fonctionnent régulièrement, la recompression de 20 % des gaz, ce qui représente une dépense d'énergie de beaucoup supérieure à celle qui est nécessaire pour faire circuler les gaz dans un cycle fermé.

La consommation d'énergie pour la synthèse est d'au moins 1.500 Kw.-h. par tonne d'azote fixé ; dans les expériences préliminaires exécutées à Béthune, avec une petite usine, on a atteint 2.000 Kw.-h. par tonne d'azote. D'après les données que l'on possède sur l'usine d'Oppau, il résulte que la consommation d'énergie nécessaire pour maintenir les gaz en circulation est seulement de 70 Kw.-h. par tonne d'azote ; d'autre part, j'ai pu m'assurer que dans le procédé CASALE, qui opère à 800 atmosphères, avec une petite unité de 8 tonnes par jour, cette consommation s'élève à 100 Kw.-h. par tonne d'azote fixé.

Il ne semble pas, à première vue, que le fait de renoncer à la circulation des gaz constitue un avantage réel. Ce peut être une nécessité quand on a affaire à des mélanges qui ne sont pas très purs (tels que ceux qui proviennent des gaz de fours à coke) ; mais alors le gaz résiduaire est rejeté pour éviter l'accumulation des impuretés.

On ne peut contester à CLAUDE le mérite d'avoir, le premier, entrevu la possibilité d'opérer à des pressions très élevées, et d'avoir démontré d'une façon convaincante la facilité de l'opération.

En s'engageant dans la voie de l'extraction de l'hydrogène du gaz de fours à coke, CLAUDE a avancé plus lentement dans la mise en œuvre de ses installations. Les nombreux brevets qu'il a pris appartiennent tous à la société « L'Air Liquide », laquelle a fondé une société pour les exploiter en Europe, sous le nom de « Société Centrale des Industries de l'Air Liquide et de l'Azote » ; elle a cédé les droits d'exploitation exclusifs à la compagnie « Du Pont de Nemours », en Amérique, et à la « Cumberland Coal, Power and Chemicals Ltd », en Angleterre et dans les Dominions.

Le programme de travail en voie d'exécution comprend les Etablissements suivants :

France . . .	Compagnie des Mines de Béthune.	20 t. par jour
	Houillères de Saint-Étienne	5 —
	Société de Commentry, Fourchambault et Decazeville. . . .	5 —
Belgique. . .	Société Belge de l'Azote, à Ougrée	15 —
Espagne. . .	Sociedad Yberica del Nitrogeno, à Duero Felguero	10 —
Italie	Società Azogeno, à Bussi	5 —
Japon. . . .	Claude Nitrogen Company, à Hikoshima.	5 —

Les usines suivantes sont en projet :

France . . .	Société L'Ammoniaque Synthétique, à Aniche	10 —
Italie	Società Azogeno, à Vado-Ligure	10 —
Pologne . . .	Société Européenne d'Exploitation industrielle Knurow . . .	10 —
Amérique . .	Lazote Inc., à Charleston	20 —

Comme il a été dit plus haut, le procédé Casale travaille à une pression élevée et avec circulation des gaz ; grâce à ces caractéristiques, la méthode se distingue par une simplicité d'installation vraiment surprenante, et par une notable économie dans le prix de revient et dans la marche.

Tout en obtenant l'ammoniaque à l'état liquéfié, la consommation d'énergie n'est que de 1200 Kw.-h. par tonne d'azote fixé, plus environ 180 Kw.-h. pour le réchauffement du tube de catalyse. La construction de ce dernier constitue un autre caractère essentiel de l'installation, et représente en réalité l'adaptation industrielle la plus exacte des enseignements que l'on peut tirer des expériences de Haber. L'augmentation de dépense d'énergie, due au réchauffement, se trouve ici amplement compensée par le fait que les parois externes du tube de catalyse atteignent difficilement 180° C., ce qui constitue, pour la conservation de l'appareillage, un avantage facile à concevoir.

En Italie, le procédé Casale est appliqué à Terni, dans une petite usine pouvant produire 5 tonnes par jour, et à Nera Montoro, où fonctionne une unité de 8 tonnes ; en outre, deux autres installations se trouvent en cours de montage. Quant à la France, les brevets Casale seront, comme je l'ai dit précédemment, exploités à l'usine de l'État de Toulouse, avec une production journalière de 100 tonnes.

La « Compagnie d'Alais, Froges et Camargue », propriétaire des brevets Casale pour la France, exploite une usine de 7 tonnes, et projette d'installer de nouvelles usines.

Des usines sont également en service au Japon, à Noleska, à Sabinanigo et à Douro Felguera, en Espagne (Sociedad Energia e Industrias Aragonesas), et enfin à la chute de Niagara (Ammonia Corporation, de New-York).

D'autres projets sont à l'étude, et il est à prévoir que bientôt le procédé Casale sera largement représenté dans l'industrie mondiale de l'ammoniaque synthétique.

§ 7. — SYNTHÈSE DES OXYDES NITREUX DANS L'ARC ÉLECTRIQUE

Nous avons déjà indiqué les réactions fondamentales sur lesquelles est basé ce procédé, et il est superflu de rappeler ici les principes physico-chimiques sur lesquels il repose ; cette question a déjà été discutée sous tous ses aspects et a donné lieu à toute une série de travaux du plus haut intérêt.

En ces dernières années, se basant sur des faits déjà connus et sur les principes fondamentaux de la mécanique chimique, le regretté Steinmetz avait présenté l'étude la plus complète et la plus consciencieuse de ce mode opératoire. Il était parvenu à traduire en formules relativement simples l'influence que la loi de refroidissement du mélange, ayant traversé l'arc, exerce sur la teneur finale en NO.

Quand on opère avec les procédés ordinaires et qu'on alimente les fours avec de l'air, cette teneur varie, comme on le sait, de 1 et 2 % ; cette faible teneur, jointe à la vitesse restreinte d'oxydation à l'état de NO^2, implique l'emploi d'appareils d'absorption compliqués et coûteux, tant au point de vue de l'installation qu'à celui de l'entretien.

Le problème fondamental qui se présente dans ce cas consiste à obtenir une teneur plus élevée en NO dans les gaz du four. Nous verrons tout à l'heure ce qui a été fait et ce qui reste à faire dans cette direction.

Mais, jusqu'ici, le seul résultat industriel favorable a été obtenu avec le procédé classique, lequel a donné lieu à de nombreuses variantes dans ses applications pratiques.

Ces variantes se rapportent surtout à la construction du four et à l'obtention d'une flamme d'une superficie maximum ; nous citerons, dans cet ordre d'idées, les fours de Birkeland-Eyde, de Schönner et de Pauling, qui ont été à maintes reprises décrits et commentés.

Il est malaisé de traiter de leurs mérites comparés, étant donné que, d'un type à l'autre, on ne relève pas de différence notable. Pour ce qui est de la simplicité de construction et de la facilité de manœuvre, les fours Schönner et Pauling conviennent mieux à de petites installations ; aussi avait-on fondé sur eux de grandes espérances pour l'utilisation des sources d'énergie électrique disponibles seulement pendant quelques heures par jour.

On peut, je crois, affirmer que toutes ces espérances ont été plus ou moins déçues.

L'utilisation de déchets d'énergie électrique dans des usines qui marchent suivant un régime et où l'on ne se trouve pas en présence d'opérations discontinues, est pleine de promesses uniquement pour les personnes qui n'ont pas vécu la vie régulière de l'usine ; mais à celles qui connaissent la délicatesse de la mise en régime d'une usine, les difficultés du problème apparaissent très graves.

D'autre part, comme je l'ai dit plus haut, la technique moderne de l'utilisation des usines hydro-électriques tend de plus en plus à réduire les disponibilités des déchets d'énergie, aussi bien journalières que saisonnières. En Italie on a atteint et peut-être dépassé l'utilisation moyenne, pour toutes les usines hydro-électriques, de 50 % de la puissance installée. Et, dans ce domaine, les progrès se font sentir de jour en jour.

Enfin, il ne faut pas se dissimuler qu'un facteur important du prix de revient, surtout dans les petites usines de produits chimiques, est constitué par les intérêts, l'amortissement et l'entretien des machines ; or, ces postes sont au moins triplés quand une usine marche huit heures sur vingt-quatre, et l'outillage chimique s'use davantage au repos qu'en marche.

Pour ces diverses raisons, on peut affirmer, en pratique, que, de tous les types proposés et mis en service, le four Birkeland-Eyde, exploité dans les usines norvégiennes, est le meilleur. Dans ces usines, au cours de la période de collaboration avec les industries allemandes des colorants, représentées par la Badische Anilin-und Soda-Fabrik, on a également installé quelques fours du type Schönner, mais leur emploi ne s'est guère étendu.

L'extension du procédé à l'arc dans le monde est représentée par le tableau suivant :

Usines	Capacité annuelle en tonnes d'azote fixé.
Rjukan (Norvège)	28.000
Nottoden (Norvège)	7.000
Rhina (Allemagne)	4.000
Muldenstein (Allemagne)	2.000
Pierrefitte (France)	880
La Roche de Rame (France)	220
Patsch (Autriche)	1.000
Rome (Italie)	500
Legnano (Italie)	500
La Grande (États-Unis)	270

Près de 80 % de la puissance installée appartiennent aux usines norvégiennes, et l'on peut dire qu'il s'agit là des seules usines fonctionnant régulièrement ; les autres ont été pour la plupart fermées depuis la fin de la guerre, et quelques-unes seulement fonctionnent à une allure très réduite.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le procédé à l'arc exige une consommation considérable d'énergie, équivalant à environ 56.000 Kw.-h. par tonne d'azote fixé sous forme d'acide nitrique. De cette énorme quantité d'énergie, à peine 3 % correspondent à l'énergie chimique de la réaction, et tout le reste est dégradé sous forme d'énergie thermique ; 17 % sont absorbés par le refroidissement des électrodes et par des pertes par rayonnement, tandis que les 80 % restants peuvent être utilisés pour la production de la vapeur.

La moitié seulement de la vapeur obtenue est utilisée pour le traitement ultérieur des produits (concentration de l'acide et des nitrates) ; il reste donc un excédent inemployé.

Cet excédent a souvent fait penser à combiner la préparation de l'acide nitrique produit à l'arc, avec d'autres procédés de traitement (par exemple le traitement de la cyanamide de calcium en vue de l'obtention de l'ammoniaque) ; mais il ne semble pas que cela ait donné lieu à des réalisations de caractère permanent.

Le procédé à l'arc est essentiellement une méthode de préparation d'acide nitrique, qui peut être obtenu en grande partie directement sous forme de solution à 30 %. La transformation de cet acide en nitrates n'est pas fort avantageuse, excepté en ce qui concerne la préparation du sel de calcium, produit assez complexe, connu sur le marché sous le nom de « Norge Salpeter ».

Le prix de revient de l'installation a été évalué par le «Fixed Nitrogen Products Committee » anglais à environ 180 livres-sterling par tonne d'azote fixé, y compris le coût de l'installation thermo-électrique ; la « Nitrate Division » du Département de la Guerre américain a calculé un prix variant de 750 à 600 dollars par tonne d'azLte fixé, suivant la puissance installée. Dans ce chiffre, plus de 40 % représentent le coût de l'appareillage de condensation. Le devis établi par les Américains se présente comme suit :

	Production Acide nitrique dilué.	 Ac. nitrique concentré.
	—	—
Fours	23 %	17.2 %
Récupération thermique et chaudières	10 —	7.4 —
Oxydation	1,5—	1.1 —
Absorption acide	35 —	26.4 —
Absorption alcaline	8 —	6.0 —
Ventilateurs	4,5—	3.4 —
Concentration	—	25.0 —
Divers	18 —	13.5 —

Le prix de revient par tonne d'azote fixé, sous forme d'acide concentré à 80 % et de nitrite de sodium à 20 %, serait le suivant :

Coût de la production, y compris les matières premières et les réparations.	Dollars	185.00
Frais généraux (15 %)	—	112.50
Imprévus	—	37.50
	Dollars	335.00

Il convient d'y ajouter le coût d'environ 8 Kw.-an d'énergie électrique.

Les chiffres du Gouvernement français pour l'usine de Pierrefitte (Pyrénées), pendant la guerre, ont été calculés comme suit par les experts anglais :

Main-d'œuvre	Livres sterling	2. 5.0
Frais de surveillance et de direction	—	2. 5.0
Concentration	—	9. 0.0
Imprévus	—	4.10.0
	Livres sterling	18. 0.0

Comme on le voit, les variations sont considérables ; en ajoutant la part des frais généraux, on arrive à un total d'un peu plus de 200 dollars.

Ceci doit être attribué pour une bonne part à la différence de prix de la main-d'œuvre. Il est intéressant de relever que, dans le devis français, la concentration représente 50 % du coût industriel, et ceci explique pourquoi la production norvégienne est spécialement dirigée vers la préparation du « Norge Salpeter ».

En effet, pour ce produit, nous avons les chiffres suivants :

	1913	1921	1922	1923	1924
Production	73.214	130.000	156.000	163.000	143.000
Exportation	70.927	81.977	157.000	147.162	131.298
Consommation intérieure	5.500	17.500	18.400	22.540	20.700

Si l'on considère que la capacité de production atteint 35.000 tonnes d'azote par an, ce qui correspond à un total d'environ 260.000 tonnes de nitrate à 13 %, et si l'on tient compte du pourcentage non négligeable de l'absorption alcaline, on voit facilement quelle est la direction suivie par l'industrie norvégienne.

Il est à remarquer que la « Norsk Hydro-Kvaelstof Aktieselskap » a, ces derniers temps, engagé des pourparlers pour la conclusion d'un accord avec le Gouvernement norvégien pour l'acquisition de l'énergie de l'usine de Glomfjord (100.000 hp.) en vue d'augmenter la production de nitrate de calcium par le procédé Birkeland-Eyde.

Il est certain, toutefois, que ce mode opératoire n'est pas appelé à une grande diffusion, du moins dans les conditions actuelles du marché hydroélectrique, dans les autres pays ; mais le procédé à l'arc est peut-être destiné à appeler sur lui l'attention des techniciens et des industriels.

Les inconvénients réels du nitrate de calcium sont sa teneur en azote relativement basse, et son hygroscopicité. Pour remédier à ces inconvénients, tout en continuant à utiliser directement l'acide nitrique dilué, il faudrait trouver des produits économiques pour la neutralisation. A ce point de vue, le carbonate de soude est à écarter absolument.

Il ne reste alors que deux autres alternatives : ou bien la neutralisation par l'ammoniaque, en vue d'obtenir un engrais à teneur élevée en azote, ou bien la neutralisation par la potasse, pour préparer un engrais mixte.

La première de ces solutions n'a pas encore reçu l'attention qu'elle mériterait, cela pour des raisons qu'il m'est difficile de discerner.

Quant à la seconde, elle exige des sources de potasse à bon marché ; parmi ces sources, les roches leucitiques sont des plus intéressantes. En ces dernières années, de nombreux brevets ont été pris par la « Norsk Hydro-Kvaelstof Aktieselskap » et par d'autres sociétés norvégiennes, pour l'utilisation intégrale des constituants des silicates alumino-potassiques à la suite d'une attaque au moyen d'acide nitrique, et cela dans l'ordre d'idées suivi en Italie, par l'emploi d'acide chlorhydrique, procédé qui a reçu ses plus intéressantes applications de la part de la S.I.P., sous l'impulsion du baron A. Blanc.

Toutefois, la nature du présent rapport ne nous permet pas d'entrer dans plus de détails sur ce sujet.

De ce qui précède, il résulte clairement que ce mode opératoire comporte encore deux points faibles : la basse concentration des gaz sortant du four, et la difficulté de l'absorption.

Pour ce qui est de la concentration de NO, un premier moyen qui a été proposé consiste à opérer non pas avec de l'air, mais avec un mélange d'oxygène et d'azote en parties égales. Mais dans ce cas, les gaz doivent être traités en cycle fermé, et ce n'est que de loin en loin qu'on les retire pour obvier à l'accumulation des gaz inertes.

La mise en pratique de ce système, préconisé depuis longtemps déjà, est due à la société suédoise « Nitrum », qui l'a réalisée dans son usine de Bodio (Suisse). Outre l'enrichissement de l'air, on y met en œuvre divers autres dispositifs intéressants, à savoir :

1° La déshydratation du mélange par réfrigération ;

2° Le refroidissement énergique des gaz sortants et des liquides circulant dans les tours d'absorption.

On obtient de cette façon un rendement plus élevé (environ 75 gr. de HNO^3 par Kw.-h.) et une concentration finale plus élevée de l'acide (62 %).

Malheureusement les installations construites par la société « Nitrum » ont donné lieu à de graves explosions par réaction des oxydes nitreux sur le toluène employé comme liquide de réfrigération.

L'usine française de La Roche de Rame semble être arrivée à de meilleurs résultats ; on y emploie l'azote comme agent de réfrigération. Dans cette usine, on a étudié, au point de vue industriel, un autre procédé de récupération des oxydes nitreux par refroidissement : on obtient de l'hypoazotite liquide, que l'on transporte dans des bouteilles d'acier, et qui peut donner directement, avec de l'eau et de l'oxygène (en autoclave), de l'acide d'une concentration quelconque.

Dans ce domaine d'un intérêt beaucoup plus grand les recherches sont poursuivies par le « Fixed Nitrogen Research Laboratory » américain, dans le but de fixer N^2O^4 sur la silice gélatineuse (silica-gel), par absorption.

Une dernière direction qui se présente, c'est l'étude du mécanisme de la réaction principale :

$$N^2 + O^2 \rightleftarrows 2\ NO$$

Bien que, depuis longtemps, divers auteurs (Haber, Kœnig, Guye, Scarpa) aient exprimé l'opinion que l'action nitrifiante de l'arc est, en majeure partie, de caractère électrique, et bien que les expériences de Fischer, de Haber et de Kœnig aient démontré que le phénomène est tout au moins dû à une activation de l'oxygène, les conséquences d'une telle interprétation n'ont, semble-t-il, jamais été étudiées attentivement.

Steinmetz fut le premier qui donna une théorie du phénomène étudié de ce point de vue, et il a développé d'intéressantes considérations sur le type d'arc employé. Il a notamment fait remarquer que les arcs de faible diamètre, tels que ceux employés dans les premières expériences de Bradley et Lovejoy, devraient donner de meilleurs résultats, au moins du point de vue du refroidissement qui se produit par expansion adiabatique. Il est certain que les suggestions d'un esprit aussi pénétrant que Steinmetz mériteraient d'être examinées à nouveau.

Qu'il nous suffise d'avoir démontré qu'en dépit des apparences contraires, le procédé à l'arc mérite encore d'être attentivement étudié. Actuellement, en tant que procédé de préparation de l'acide nitrique concentré, il est distancé par le procédé d'oxydation de l'ammoniac ; mais pour préparer des nitrates, avec des matières premières à bon marché et dans des pays où l'énergie électrique abonde, ce procédé peut encore soutenir la concurrence.

§ 8. — PRÉPARATION DE L'AMMONIAQUE A PARTIR DE LA CYANAMIDE DE CALCIUM

Avant l'application du procédé de synthèse directe, la préparation de l'ammoniaque à partir de la cyanamide de calcium a eu une grande importance, spécialement comme phase transitoire à la préparation de l'acide nitrique.

Ce mode opératoire a permis à l'Allemagne, dans les premiers temps de la guerre, de faire face à ses besoins pour la fabrication des explosifs.

Mais ce procédé a beaucoup perdu de son importance en ces dernières années ; et, dans l'état actuel des choses, il est peu probable qu'il puisse encore se maintenir. Comme nous l'avons rappelé précédemment, la cyanamide de calcium doit s'orienter vers l'utilisation directe comme engrais.

La technique de l'hydrolyse de la cyanamide de calcium a atteint un haut degré de perfection. Grâce à l'addition de carbonate de soude au liquide introduit dans l'autoclave, on a réduit sensiblement les pertes d'azote qui, par suite de réactions secondaires, reste immobilisé dans les liquides résiduaires. Le minimum de pertes s'obtient avec une addition de 25 Kg. de Na^2CO^3 par m³ d'eau ; et aujourd'hui, l'on peut tabler sur un rendement d'azote ammoniacal de 97 %.

Malheureusement, ce procédé entraîne de fortes dépenses d'installation et de main-d'œuvre, malgré l'emploi de plus en plus étendu de procédés de manutention mécaniques. En effet, la capacité moyenne des autoclaves est de 3.000 à 3.500 Kg. de cyanamide de calcium, et la durée de l'opération est, aujourd'hui, d'environ six heures. L'usine américaine de Muscle-Shoals, pour une production journalière d'environ 140 tonnes de NH^3, comporte 56 autoclaves. La consommation de vapeur atteint près de 4 Kg. par Kg. d'ammoniaque.

Les chiffres dont on dispose relativement au prix de revient de l'usine ne sont pas très nombreux. En se basant sur les prix d'avant guerre, le Comité anglais évaluait le prix de revient de l'usine à cyanamide à 22/15/0 livres sterling par tonne annuelle d'azote fixé, plus 6/5/0 livres pour l'installation d'hydrolyse. Comme on le voit, cette dernière représente une augmentation de près de 30 % sur le coût initial. Les dépenses des usines américaines construites au cours de la guerre sont beaucoup plus élevées.

Pour ce qui est du prix de revient de la conversion, nous pouvons nous reporter aux chiffres américains relatifs à l'usine de Muscle-Shoals, et dont nous nous sommes déjà servis pour la cyanamide de calcium. En soustrayant du chiffre trouvé le coût du graissage et les frais généraux, on arrive à un prix de revient industriel de 37,65 dollars par tonne de produit. Ces données se rapportent à une production annuelle de 55.220 tonnes d'ammoniaque.

	Quantité annuelle	Prix de revient unitaire	Prix de revient par tonne de NH^3
Cyanamide de calcium	222.260 tonnes	37.65 dollars	151.54 dollars
Carbonate de soude	7.400 —	38.0 —	5.09 —
Vapeur	442.000.000 livres	0.181 —	1.45 —
Energie			0.87 —
Main-d'œuvre			5.44 —
Imprévus			4.80 —
			169.19 dollars
Frais généraux			11.90 —
Total			181.09 dollars

L'énorme usine américaine est actuellement inutilisée. Les usines allemandes de Piesteritz et de Knapsack sont en service. Il en est de même de celle de Chorzow, qui est passée entre les mains du Gouvernement polonais. Enfin, quelques usines de la « Société d'Électrochimie » française produisent aussi de l'ammoniaque. Mais il est difficile d'établir quelle fraction de cyanamide de calcium est transformée de cette façon. D'autre part, cette donnée n'aurait aucune importance, parce qu'il intervient encore beaucoup d'autres facteurs artificiels et

transitoires, comme par exemple l'exploitation d'usines déjà amorties et le désir de beaucoup de pays de conserver une production nationale, en vue de leur propre défense.

Quoi qu'il en soit, il est certain que dans le domaine des produits nitrés, nous traversons actuellement une période de trêve, en ce qui regarde la concurrence commerciale, tandis que les usines d'ammoniaque synthétique continuent à se multiplier.

Il y a lieu de faire remarquer ici que l'hydrolyse de la cyanamide de calcium pourrait acquérir plus d'importance si l'on pouvait faire rentrer dans le cycle opératoire le résidu solide constitué essentiellement par la chaux et le carbone, en l'utilisant en vue de la fabrication du carbure. Mais jusqu'ici, les tentatives faites dans cette direction ne sont arrivées à aucun résultat.

§ 9. — OXYDATION DE L'AMMONIAQUE

Dans la plupart des cas, il ne suffit pas de fixer l'azote sous forme d'ammoniaque, il faut encore l'obtenir sous forme nitrique. Cette nécessité devient absolument impérieuse en temps de guerre, quand il faut disposer de vastes quantités d'azote sous forme d'acide nitrique.

La fabrication de l'acide à partir du nitrate de sodium est incontestablement coûteuse, et, de tous les calculs qui ont été faits, on peut conclure que, si l'on a en vue la fabrication de l'acide, le procédé à l'arc peut concurrencer le procédé de décomposition du nitrate. L'unique avantage de la méthode classique réside dans la possibilité d'installer facilement de petites usines locales, ce qui représente toujours un bénéfice quand on a affaire à des produits de transport difficile.

Si l'on fait abstraction des besoins vraiment colossaux de la guerre moderne, les besoins en acide nitrique ne représentent qu'une partie presque négligeable du besoin total en azote fixé.

Mais l'azote nitrique sous forme de nitrates est réclamé par l'agriculture, et il ne semble pas que l'on puisse facilement substituer en totalité l'azote ammoniacal à l'azote nitrique. Pour se rendre compte des difficultés réelles auxquelles on se heurte, il suffit de rappeler le fait que, par l'assimilation de l'azote, administré sous forme de sulfate d'ammoniaque, les sols tendent, à la longue, à devenir fortement acides. Nous ajouterons immédiatement qu'il s'agit de difficultés qui n'ont rien d'insurmontable, surtout pour les savants chimistes agronomes de nos jours.

Quoi qu'il en soit, il ne sera pas facile, et ce ne sera pas l'œuvre de peu de temps, de remplacer l'azote nitrique. Le problème qui se pose consiste donc à obtenir des nitrates, et là où l'on ne dispose pas d'énergie électrique à bon marché pour réaliser le procédé à l'arc, on doit songer à l'oxydation de l'ammoniaque.

On sait quelles difficultés ce problème a dû traverser depuis les premières tentatives de Kuhlmann jusqu'aux recherches extrêmement minutieuses d'Ostwald, à qui revient le mérite d'avoir pour la première fois réalisé industriellement cette opération, en 1908. Au début de la guerre européenne, deux usines seulement, basées sur le procédé Ostwald, fonctionnaient en Europe : l'une en Allemagne, à Gerthe près de Bochum, et l'autre en Belgique, à Vilvorde près de Bruxelles. C'est grâce aux renseignements puisés dans cette dernière usine que, au début de la guerre, les Alliés ont pu fabriquer l'acide nitrique à partir de l'ammoniaque, en attendant l'époque où ils pourraient étudier le problème et le résoudre pour leur propre compte.

La réaction principale est la suivante :

$$(1) \quad 4\ NH^3 + 5\ O^2 \rightleftarrows 4\ NO + 6\ H^2O + 214.600\ \text{cal.}$$

Celle-ci peut être accompagnée de cette autre :

$$(2) \quad 4\ NH^3 + 3\ O^2 \leftrightarrows 2\ N^2 + 6\ H^2O + 301.000\ \text{cal.},$$

laquelle se traduit par une perte d'azote fixé.

Le problème se ramène donc à obtenir que la réaction (1) l'emporte dans l'ensemble du phénomène. Pour cela, il faut théoriquement un mélange de NH^3 et d'air qui contienne l'ammoniaque en proportion de 14 % environ ; mais il ne faut pas oublier l'oxydation de NO en NO^2, qui subit ensuite, dans les tours d'absorption, toute la série de réactions indiquées précédemment. Ceci exige que l'on travaille avec des mélanges à teneur plus basse, et généralement de l'ordre de 10 % environ.

Pour que la réaction (1) prédomine, il faut disposer d'un catalyseur approprié, et avoir une température déterminée, et une durée de contact brève entre le catalyseur et le mélange gazeux.

Au cours de leurs recherches, Ostwald et Brauer avaient démontré que la chaleur de réaction n'est pas suffisante pour porter le mélange gazeux à la température nécessaire pour avoir un rendement optimum (entre 750° et 800°), sans tenir compte des pertes par rayonnement. Pour ces raisons, le convertisseur classique d'Ostwald comportait un récupérateur de la chaleur entraînée par les produits de la réaction, qui réchauffent le mélange d'alimentation.

Ce réchauffage préliminaire peut donner lieu à une perte d'ammoniaque par décomposition, et cette perte est d'autant plus sensible que l'action catalysatrice exercée par les parois de l'appareil est plus énergique. L'on ne sait si c'est fortuitement ou de propos délibéré qu'Ostwald a réussi à réaliser des conditions de travail assez avantageuses, avec un rendement de 80 % ; mais il est certain que c'est ce problème qui a coûté le plus de peine à ceux qui se sont occupés de la question, à la suite de l'annulation des brevets Ostwald, que le Patentamt a prononcée en 1912, en reconnaissant la priorité de Kuhlmann. La longue série d'essais poursuivis en Allemagne par le groupe Frank et Caro, a été retracée par le docteur Landis, directeur de l'American Cyanamid Cy.

Si l'on veut obtenir la température de rendement maximum sans réchauffage préalable des gaz, deux solutions sont possibles : ou bien consentir à la perte d'une partie de l'ammoniaque, par suite de la réaction (2), laquelle est plus exothermique ; ou bien réchauffer le catalyseur en le faisant traverser par un courant électrique. Dans le premier cas, il faudrait consentir à la perte d'une quantité d'ammoniaque variant de 25 à 40 % ; dans le second, il faut avoir à sa disposition des quantités notables d'énergie électrique à bas voltage.

Cette dernière solution a été adoptée, à tort, comme nous le verrons, dans les usines américaines issues des recherches de Landis, dans les usines anglaises issues des recherches de Partington, Rideal et d'autres, et dans les premières installations de Frank et Caro.

L'emploi des toiles multiples superposées a graduellement réduit la nécessité du courant de réchauffage. Tout en restant dans l'ordre d'idées consistant à éviter le réchauffage préalable du mélange gazeux, une solution originale et très heureuse a été fournie par le convertisseur Parsons, dans lequel la toile en platine a la forme d'un cylindre, disposé co-axialement par rapport à un cylindre externe en matière réfractaire, qui est frappé en plein par les produits de la réaction, et qui réchauffe par rayonnement la toile du catalyseur.

A la même époque, avec un choix judicieux des matériaux, la pratique du réchauffage préliminaire se répandait en Allemagne.

En fait, nous savons aujourd'hui, grâce aux recherches d'Imison et de Taylor, que la quantité d'ammoniaque décomposée dans le réchauffeur dépend essentiellement de la nature de la matière avec laquelle elle vient en contact. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'aluminium ; l'emploi de la silice serait encore préférable, si son application en grand ne se trouvait entravée par diverses causes, dont la plus grave est sa faible conductivité thermique.

Industriellement, le problème de l'oxydation catalytique de l'ammoniaque au moyen du platine a été résolu, avec des résultats toujours meilleurs et avec l'emploi de quan-

tités toujours plus faibles du précieux métal, comme il ressort du tableau comparatif suivant :

Modèle d'appareil	Modèle de catalyseur	Production journalière	
		par m² de catalyseur	par gr. de platine
Ostwald	Platine en feuille.	33.0 tonnes	2 Kg.
Frank et Caro I	Platine en toile métallique chauffée électriquement.	2.7 —	8 —
Frank et Caro II	Double toile de platine, à chauffage électrique partiel.	11.0 —	15 —
Höchst	Toile de platine.	5.0 —	4 —
Parsons	Toile de platine.	12.0 —	19 —

Parmi tous ces appareils, seul celui de Parsons ne comporte ni réchauffage des gaz, ni chauffage électrique de la toile métallique. Dans le domaine des appareils à platine, ce modèle mériterait certainement un succès plus grand que celui qu'il a obtenu jusqu'ici. On comprend d'ailleurs pourquoi les appareils Frank et Caro se sont développés davantage, s'appuyant sur une organisation puissante dans le domaine de l'industrie de l'azote.

Les avantages que le procédé d'oxydation présente sur le procédé à l'arc, apparaissent au premier coup d'œil. La consommation globale d'énergie électrique est beaucoup moindre (y compris la préparation de NH^3), on a un mélange gazeux ayant une teneur beaucoup plus élevée en oxyde nitreux et par conséquent un volume beaucoup plus faible pour les tours d'absorption, avec la possibilité d'obtenir un acide plus concentré (55 %).

Il y a lieu de considérer en outre — quand on réalise l'absorption des oxydes nitreux en milieu alcalin — que le volume des tours est encore notablement réduit, comme l'a démontré la pratique des usines allemandes.

Dans ces dernières, à la suite de la reprise de quelques vieilles expériences de Liebig et de Jones, on a remplacé le platine par un catalyseur à base d'oxyde de fer, et cela avec d'excellents résultats. Pendant la guerre, les usines d'Oppau, de Mersebourg et de Leverkusen ont fonctionné avec des catalyseurs de ce type ; près de la moitié de l'énorme production de guerre (qui, en 1918, dépassait 700 tonnes de HNO^3 par jour), a été obtenue avec des catalyseurs de cette espèce.

On manque de données précises concernant leur composition. D'après certains auteurs, ils contenaient 30 % de Fe^2O^3, 8 % de Mn^2O^3 et 6 % de Bi^2O^3. De façon générale, on a ajouté des activeurs spéciaux à l'oxyde de fer. Dans cet ordre d'idées, il y a lieu de signaler les recherches de Partington, Parker et Rideal, qui ont, pendant la guerre, étudié ces catalyseurs additionnés d'oxyde de cérium, en notant la volatilisation du bismuth. Les recherches très étendues de Scott ont mis en évidence les propriétés de l'oxyde de cobalt et de ses mélanges avec l'oxyde de cérium. On obtient facilement des rendements de conversion supérieurs à 90 % ; mais jusqu'à présent ce mode opératoire ne s'est guère étendu.

L'oxydation de l'ammoniaque constitue un moyen simple pour obtenir de l'azote nitrique. Le prix de l'outillage n'est pas très élevé ; d'après les évaluations faites en Amérique, il représente environ la moitié du prix de revient unitaire pour le procédé à l'arc ; et les frais d'exploitation sont également assez peu élevés. L'exploitation de l'usine de Muscle-Shoals a donné les résultats ci-après.

Prix de revient de la production de 1.000 Kg de HNO^3 (en solution)
94.380 tonnes par an

	Quantité annuelle	Prix de revient unitaire	Prix de revient par tonne de HNO^3
	—	—	—
Ammoniac gazeux	29.920 tonnes	169.19 dollars	53.63 dollars
Energie	32.500.000 Kw.-h.	0.0045 —	1.55 —
Divers			2.46 —
Main-d'œuvre			1.44 —
Imprévus			2.90 —
			61.98 dollars
Frais généraux			3.20 —
Total			65.18 dollars

Prix de revient de la fabrication du nitrate d'ammonium synthétique
(110.000 tonnes par an)

	Quantité annuelle	Prix de revient unitaire	Prix de revient par tonne de sel
	—	—	—
Acide nitrique	94.380 tonnes	61.98 dollars	53.18 dollars
Ammoniac gazeux	25.300 —	169.19 —	38.91 —
Vapeur, air comprimé			1.42 —
Divers, main-d'œuvre			2.48 —
Imprévus			1.82 —
			97.81 dollars
Frais généraux			5.00 —
Total			102.81 dollars

La fabrication du nitrate d'ammonium est, comme on le voit, très avantageuse. Sous cette forme, l'unité d'azote coûte encore moins que dans le sulfate.

L'énorme désavantage d'un tel produit — très intéressant, d'ailleurs, à cause de sa teneur élevée en azote — réside dans son hygroscopicité et dans les inconvénients qui en résultent. Pour le « Norge Salpeter » on a imaginé des modes d'emballages spéciaux, mais la complication qui en résulte est grande, et avec le nitrate d'ammonium, on n'éliminerait pas tous les inconvénients.

On réalise une première amélioration en produisant le nitrate sous forme granuleuse, et en le huilant ensuite superficiellement comme on le fait pour la cyanamide de calcium. A la fin de la guerre, toutes les nations belligérantes se sont trouvées en présence de gros stocks de sel qu'il fallait écouler, et de notables quantités ont été cédées à l'agriculture, en mélange avec des substances inertes (gypse, tourbe) ; mais de cette façon, on transporte un poids mort inutile.

En Allemagne, par contre, on a employé sur une large échelle les mélanges de KCl ou de sulfate d'ammonium avec le nitrate ; ce dernier mélange, bien connu sous le nom de « Leuna Salpeter », fut la cause de la fameuse catastrophe d'Oppau.

Cette explosion fut provoquée par la pratique consistant à briser la masse au moyen d'explosifs ; mais dans des conditions ordinaires, le maniement et l'emploi du mélange ne présentent aucun danger.

Dans ce domaine des engrais composés, le nitrate d'ammonium trouvera sûrement une application de plus en plus étendue, en quantités croissantes.

En ces derniers temps, le « Leuna Salpeter » a fait son apparition sur le marché américain, où, malgré les frais de transport et de douane, il offre l'unité d'azote nitrique à un prix plus bas que le nitrate du Chili ; et il s'agit d'un produit qui contient 28 % d'azote, contre 25 % environ dans le sulfate d'ammonium et 15,6 % dans le nitrate du Chili.

§ 10. — PROCÉDÉ AU NITRURE D'ALUMINIUM

Ce procédé, extrêmement élégant, de fixation de l'azote, est connu depuis longtemps, dans tous ses détails, au point de vue théorique.

Il consiste essentiellement à chauffer rapidement, dans un courant d'azote, au-dessus de 1600°, un mélange de charbon et de bauxite, ce qui donne de l'azoture et de l'oxyde de carbone.

Depuis 1913, Frankel étudia en détail l'équilibre d'azotation en fonction de la température et de la teneur en azote de l'atmosphère gazeuse, spécialement en vue de l'emploi du gaz pauvre comme source d'azote.

Les premières et les plus importantes recherches pour la réalisation pratique du procédé au nitrure d'aluminium ont été exécutées par Serpek, sous les auspices de la « Société des Nitrures », qui avait monté une usine expérimentale à Saint-Jean-de-Maurienne, en Savoie.

Peu de procédés industriels ont soulevé un intérêt d'ordre scientifique et financier comparable, ce qui est dû sans doute à l'énorme influence que le procédé au nitrure pourrait avoir sur l'industrie de l'aluminium.

Malheureusement, en dépit des sommes énormes qui ont été dépensées par la « Société des Nitrures », et malgré les efforts acharnés et intelligents de Serpek, l'entreprise a complètement échoué. On n'est pas parvenu à réaliser le chauffage régulier de la masse solide, soit avec le système primitif du four rotatif, que tout le monde connaît, soit avec les modèles postérieurs, dans lesquels on a cherché à produire la réaction avec l'azote en présence de la masse solide finement pulvérisée.

L'ingénieur Toniolo, en ces derniers temps, a fait un relevé de tous les brevets essentiels, et il les a examinés du point de vue critique. D'après les calculs approximatifs, il résulte que pour produire de l'azoture à 20 % N, il faudrait consommer, pour chaque tonne d'azote fixé, environ 2.700 Kg. de coke et une quantité d'énergie variant de 10.500 Kw.-h., dans le procédé classique original, à un maximum de 24.000 Kw.-h., dans le cas de l'azoturation d'alliages fer-aluminium.

A une époque plus récente, les Américains ont repris l'étude de la question ; l'« Armour Fertilizer Works », en particulier, a tenté de réaliser un nouveau mode opératoire, conçu par Shoed. Dans ce procédé, on emploie un four à récupération de chaleur, du type du haut fourneau, dans lequel la masse chauffée (briquettes comprimées) cède de la chaleur aux gaz qui entrent ; ceux-ci, à leur tour, après avoir traversé la zone de réaction, réchauffent la charge, introduite par le sommet du four.

Le chauffage se fait par l'électricité, au moyen d'une résistance constituée par des morceaux de graphite, formant conducteurs, mélangés à la charge ; cet artifice simple paraît supprimer tous les inconvénients qui se présentaient dans les anciens fours Serpek (fusion de la masse, incrustation des parois).

Avec un dispositif parfait de circulation et en employant de l'azote pur, au lieu de gaz pauvre, le procédé Shoed exigerait approximativement 18.000 Kw.-h. et 2.700 Kg. de coke pour une tonne d'azote fixé.

Jusqu'à présent, toutefois, aucun des procédés à l'azoture d'aluminium n'est entré dans la pratique industrielle.

§ 11. — SYNTHÈSE DES CYANURES

Jusqu'à la guerre, l'industrie des cyanures constituait une industrie à part, essentiellement distincte de celle des produits azotés ; même on pourrait dire qu'elle en était dépendante pour les procédés de préparation qui employaient comme matières premières la cyanamide de calcium ou l'ammoniaque (procédé CASTNER-PFLEGER). Diverses tentatives avaient été faites pour obtenir directement la fixation de l'azote sous forme de cyanures ; la plus importante application industrielle semble avoir été celle exécutée en Galicie par le prof. MOSCICKI (actuellement chargé par le Gouvernement polonais de la direction de l'importante usine de Chorzow), en employant des fours à arc, agissant sur des mélanges d'hydrocarbures et d'azote.

Mais la synthèse directe, proposée vers 1860 par MARGUERITTE et SOURDEVAL, en faisant agir l'azote sur des mélanges d'alcali et de carbone, à des températures élevées, n'a rencontré jusqu'ici que très peu de succès.

En 1917, la question fut de nouveau mise à l'ordre du jour, à la suite des recherches de l'Américain BÜCHER, lequel indiquait l'oxyde de fer comme catalyseur capable d'abaisser la température de réaction à 900°C. L'on sait quelle importance revêt la température de réaction, puisque, comme il s'agit d'une réaction endothermique, le problème du chauffage de la masse est beaucoup plus compliqué que celui que l'on a à résoudre dans la préparation de la cyanamide de calcium. Pendant la guerre, le Gouvernement américain construisit à Saltville, en collaboration avec les techniciens de la « Nitrogen Products C° », une usine pour la production de 5 tonnes par jour ; on en a publié une description intéressante, accompagnée de données économiques pleines de promesses. Malgré cela, à la fin de la guerre, l'usine a été complètement abandonnée.

Ceci doit être dû en partie à la perturbation qu'a provoquée sur le marché des produits cyanurés, l'apparition de cyanures à faible teneur, obtenus par fusion de mélanges de cyanamide de calcium et de chlorure de sodium.

Les qualités X et XX de cyanure (« Aero-Brand Cyanide ») lancées par l'« American Cyanamide C° », avec des teneurs en cyanure égales respectivement à 35 et 45 %, ont en grande partie supplanté les anciens produits à titre élevé, et ont porté un coup sensible à la vieille industrie anglaise.

L'usine de Saltville avait été étudiée surtout en vue de préparer un produit très pur, en ayant recours directement à la lixiviation par de l'ammoniaque liquide, ceci pour éviter des réactions secondaires (avec formation de ferro- et ferri-cyanures, de cyanates, etc.).

De toute façon, l'on peut dire que jusqu'à présent la synthèse au moyen des cyanures ne peut encore être considérée comme un moyen économique de fabriquer de l'ammoniaque. Tout récemment, les techniciens de la Société « Du Pont de Nemours » ont rendu compte de leurs recherches tendant à rendre plus économique le procédé BÜCHER, grâce à l'adjonction d'autres catalyseurs (NaFl, par ex.), et en particulier grâce à l'emploi des lessives usées provenant de la fabrication de cellulose à la soude. L'évaporation et la distillation pyrogénée ultérieure de ces lessives donneraient directement et économiquement le mélange carbone-alcali.

Mais, jusqu'à présent, il résulte des renseignements que j'ai recueillis directement, que la société « Du Pont » ne produit ni ne vend de cyanures sur le marché américain, et qu'en Europe, le vieux procédé CASTNER-PFLEGER, qui a besoin d'ammoniaque et de sodium métallique, subsiste encore avec succès.

L'attention des techniciens a récemment été attirée sur une importante source de cyanures, qui avait été, il y a longtemps déjà, indiquée à la suite des recherches de BUNSEN et PLAYFAIR, à savoir les gaz de hauts fourneaux. On avait cru tout d'abord pouvoir compter sur une récupération notable ; mais les recherches conduites, en Amérique, sur un haut four-

neau de la « Central Iron and Coal C° », à Holt (Alabama), en collaboration entre les techniciens du « Bureau of Mines » et ceux du « Fixed Nitrogen Research Laboratory », ont démontré que ce gaz a une teneur moyenne de 3,5 gr. de cyanure par m³ ; si l'on prélevait la dixième partie du gaz en circulation, on pourrait obtenir près de 2,5 Kg. de cyanure par tonne de fonte produite.

L'on peut espérer, d'après cela, voir un jour le cyanure devenir une matière première pour la fabrication de l'ammoniaque.

§ 12. — CONCLUSIONS

Arrivé au terme de cet exposé, peut-être un peu long, je crois utile d'en tirer — du moins pour mon propre compte — quelques conclusions.

Le graphique ci-après (*fig.* 2) représente la consommation totale de l'azote en ces quinze dernières années, répartie en salpêtre du Chili, sulfate d'ammoniaque sous-produit, et substances obtenues synthétiquement à partir de l'azote atmosphérique.

A l'examen de ce graphique, on voit l'importance croissante que les produits synthétiques ont acquise sur le marché des produits azotés, importance qui continue à augmenter. On constate en outre, qu'après avoir traversé une dépression très sensible, le nitrate du Chili a repris son rang, mais sa courbe semble tendre asymptotiquement vers une valeur limite constante.

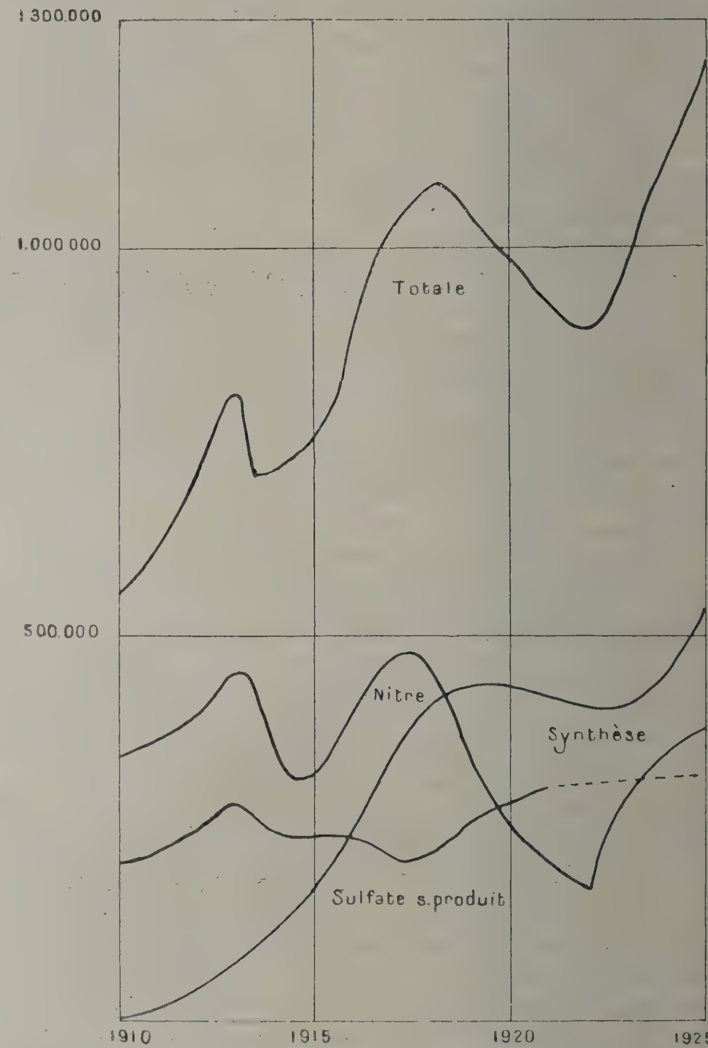


Fig 2

Si l'on tient compte de l'augmentation sensible de la consommation du nitrate du Chili, pendant les quinze années précédentes, et si l'on observe qu'avec les oscillations terribles de la guerre, la consommation totale d'azote a doublé depuis quinze ans, tandis que le nitrate du Chili a, pendant ce laps de temps, à peine repris son ancienne place, on voit tout de suite l'importance que revêt le développement de la nouvelle industrie de l'azote atmosphérique.

L'examen des deux autres diagrammes, dus à Braham, indique la position relative des divers procédés dans le domaine même de la synthèse.

D'après le premier de ces diagrammes (*fig.* 3), on voit le développement qu'ont eu, de 1910 à 1926, les diverses industries (ammoniaque synthétique, cyanamide de calcium, acide nitrique à l'arc) ; on est frappé dès le premier coup d'œil par l'importance toujours croissante de la synthèse directe de l'ammoniaque, développement qui a nettement arrêté celui des deux autres

procédés. A moins qu'il ne se produise un fait nouveau, il faut s'attendre à la disparition lente et graduelle des deux autres industries.

Le second diagramme (*fig.* 4) indique l'augmentation, en ces dernières années, de la quantité totale d'énergie consommée dans les procédés de synthèse, et de la quantité d'énergie consommée en moyenne pour chaque tonne d'azote fixé. Nous nous trouvons déjà à une moyenne de beaucoup inférieure à celle que l'on aurait avec le procédé à la cyanamide, et même avec le procédé par synthèse, qui produit l'hydrogène par électrolyse.

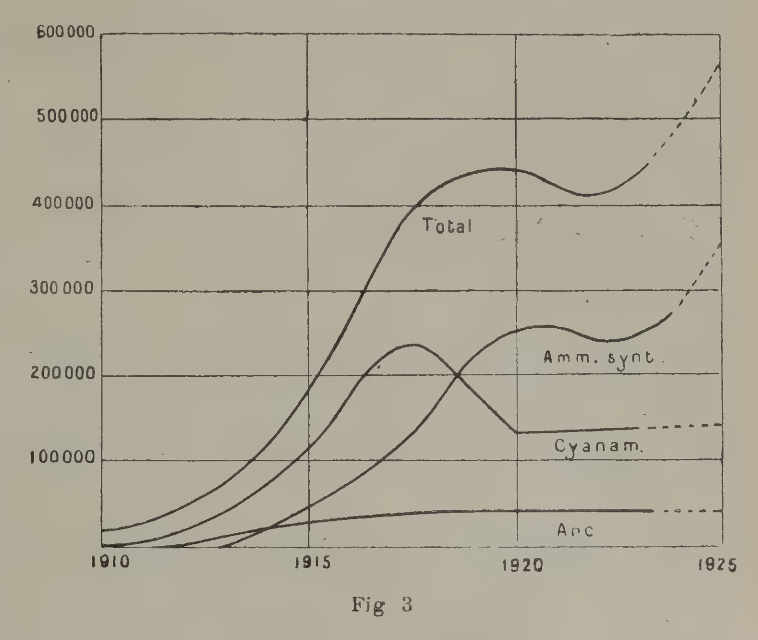


Fig 3

Que se passera-t-il ensuite ?

Le rêve allemand de constituer un monopole semble difficilement réalisable. Pour des raisons de défense, de nombreuses nations ont développé des industries propres et des moyens de production indépendants. En ce moment, cette tendance est peut-être même quelque peu exagérée, mais n'est en rien inutile. La pratique démontre, et démontrera peut-être encore mieux par la suite, que dans beaucoup de pays pauvres en combustible et riches en énergie hydraulique, la méthode électrolytique de fabrication de l'hydrogène peut concurrencer les autres.

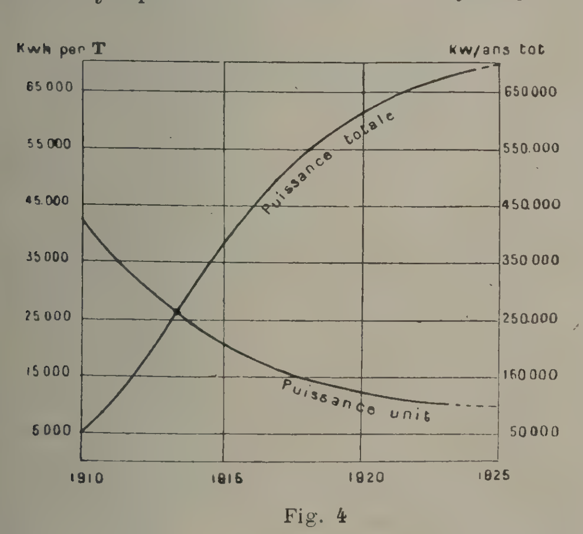


Fig. 4

La catalyse exige des matières premières de grande pureté, et la purification poussée très loin coûte énormément. D'autre part, la simple pierre de touche de la consommation des matières premières n'est pas toujours exacte. Un emploi plus considérable de capitaux et de main-d'œuvre peut détruire les économies provenant de l'emploi restreint des matières premières ; j'ai déjà fait remarquer que — d'après les données dont on dispose — on peut conclure à la valeur des raisons qui militent en faveur de la méthode électrolytique.

On peut se livrer à des considérations analogues sur les avantages relatifs des hautes et des basses pressions, bien qu'en ce domaine, le dernier mot reste aux catalyseurs. Mais à ce sujet non plus — du moins pour le moment — il ne faut pas se faire de trop grandes illusions. Ce n'est pas ici la place, et il ne m'appartient pas, à moi qui suis incompétent en cette matière de porter des jugements ; mais il semble bien, jusqu'à présent (et ceci pourrait être appuyé sur des considérations théoriques) que l'efficacité d'un catalyseur soit en raison inverse de sa propriété de se conserver. Et il est certain que même l'élégante méthode américaine des deux catalyseurs en série, dont le premier, ayant déjà servi, contribue à la purification préliminaire, a conduit au fond à doubler les appareils de catalyse servant à une production donnée.

Les problèmes industriels sont presque toujours des problèmes de minimum, mais ils ne sont que rarement représentés par d'honnêtes fonctions analytiques faciles à déterminer. Le technicien est bien souvent quelque peu artiste aussi, ou un devin heureux. Atteindre le but fécond, entrevu et deviné, est une question de foi.

Et je crois que nul exemple, mieux que celui sur lequel j'ai eu la bonne fortune d'écrire le présent rapport, ne confirme la maxime de Saint Thomas d'Aquin : « Fides est autem sperandarum substantia rerum ».

Mais il est un problème qui n'a pas été effleuré dans cet exposé, une réponse qui n'a pas été faite à une question que chacun, pourtant, se sera certainement posée : Comment se fait-il que l'ammoniaque synthétique n'ait pas encore donné lieu à une âpre guerre de concurrence commerciale ? Comment se fait-il que les procédés qui se trouvent dans des conditions si nettement désavantageuses n'aient pas encore cédé la place au procédé triomphant ?

Il est difficile de fournir la réponse à ces questions, mais on peut toujours faire quelques inductions.

Tout d'abord, comme nous l'avons vu, le nitrate du Chili, bien qu'il n'ait pas la prépondérance absolue dans ce domaine, possède encore, et continuera encore longtemps à posséder, une importance énorme. Il a encore, dans les plis de son bilan économique, de grosses réserves, parmi lesquelles la taxe d'exportation, qui représente près du quart du prix total, joue un rôle des plus importants.

Les réserves existantes ne sont pas formidables, et tant que la lutte ne devient pas trop âpre, et que les établissements déjà construits et les capitaux employés sont rémunérateurs, les producteurs de nitre n'ont aucun intérêt à se remuer. Par contre, la nouvelle industrie a besoin d'énormes ressources en capitaux, et les réserves de capitaux ne sont pas inépuisables ; elle doit donc nécessairement se contenter d'un développement graduel, suivant pas à pas l'augmentation de la consommation. Tant que l'industrie aura les moyens de se développer, elle aura plutôt intérêt à amortir les capitaux, pour être prête à tout évènement. Dans l'entre-temps, il peut survenir bien des choses.

Il y a donc lieu de penser que la grande lutte n'est pas encore prochaine. Peut-être même n'aura-t-elle jamais lieu de façon bruyante. Ce sera une œuvre lente et constante, qui produira ses fruits graduellement, voire de manière imperceptible ; à la fin de cette période, les statistiques signaleront un emploi plus étendu des engrais azotés, dont le prix unitaire, exprimé dans le poids correspondant des produits agricoles, aura diminué.

Et l'humanité, grâce à la science et à la technique, aura remporté une nouvelle et grande victoire.

Dans le premier livre de ses inoubliables *Géorgiques*, le doux Virgile raconte que, par amour de l'humanité, Jupiter s'avisa de susciter divers obstacles à la conquête des biens matériels de la vie. C'est ainsi que l'ère de Saturne, joyeuse mais ignorante prit fin ; et Cérès commença à enseigner aux hommes l'art de la culture. Alors les arts et les métiers naquirent et se formèrent, par les efforts de l'homme en lutte contre les difficultés et l'adversité :

« Labor omnia vicit improbus
Et duris urgens in rebus aegestas. »

Le mythe de Jupiter et de Saturne se répète tous les jours, pour cette humanité souffrante qui conserve la divine étincelle et qui, après des millénaires de labeur et de tâtonnements, cherche et trouve encore — en face de difficultés toujours accrues — les moyens de conquérir les biens indispensables à la vie. L'industrie de la fixation de l'azote, tout d'abord sous l'impulsion de Cérès, puis, récemment, sous celle, plus brutale de Mars, nous a, en ces dernières années, offert le spectacle d'un essor vraiment inespéré.

Puissent dorénavant les progrès ne se faire plus que sous la conduite plus humaine et plus fraternelle de la bonne déesse des champs !

DISCUSSION

INTERVENTION DE M. E. BURBAN

DÉLÉGUÉ DU COMITÉ NATIONAL CHILIEN.

Le problème du pain et celui de l'azote sont intimement liés l'un à l'autre ainsi qu'au problème plus vaste et infiniment plus complexe de la nutrition.

L'azote, en association quantitative et qualitative avec un certain nombre d'autres éléments, est le support principal d'une énergie spéciale, supérieure et créatrice, qu'on pourrait appeler *l'énergie biologique,* et dont dépendent la croissance et la multiplication de tous les êtres vivants.

Le rôle de l'agriculture dans tous les pays est précisément d'orienter ces derniers phénomènes, vers la production la plus rémunératrice, et la plus abondante de matières utiles à l'alimentation humaine. La science de l'agriculteur n'est plus seulement une science physico-chimique ou particulière du sol et du climat de sa région, mais elle devient, en outre, dans les conditions de climat et de sol de son exploitation, *une science véritable de la vie.* Cette science exige, en même temps que l'observation de certains assolements à base de légumineuses, l'incorporation au sol des engrais minéraux les meilleurs et l'adaptation à l'exploitation, des variétés, des espèces animales et végétales les plus fécondes, afin d'en obtenir une multiplication rapide et intense. Or, je le répète, le grand phénomène qui préside avant tout à cette activité est la *nutrition.*

Le cycle de l'azote dans la nature, auquel M. le professeur GIORDANI a fait allusion, exprime nettement, de ce point de vue, les relations de dépendance étroite et naturelle entre tous les êtres vivants et les milieux essentiellement minéraux, desquels ils tirent une grande partie de leur subsistance sinon leur origine tout entière.

L'azote organique et complexe, d'une complexité si utile, dans l'humus, à la captation des facteurs naturels et climatériques de la productivité des sols, se transforme par les ferments en ammoniaque, en acides nitreux et nitrique, *puis en nitrates, très solubles et directement assimilables, lesquels représentent la forme stable et définitive dans le sol, de toutes les autres formes combinées de cet élément, destinées aux plantes.* (BOUSSINGAULT, SCHLOESING, WINOGRADSKY, etc.).

Il est donc tout indiqué d'avoir recours en agriculture à l'emploi *des nitrates complémentaires, pour intensifier la nutrition azotée des plantes cultivées et accroître ainsi leurs rendements.*

*
* *

La captation de l'azote de l'air s'est révélée capable également d'intensifier la circulation de l'azote élément dans son cycle, et d'augmenter, en conséquence, les ressources alimentaires des hommes ; elle est déjà réalisée dans certains pays sur une échelle vraiment importante et telle, que l'agriculture mondiale peut déjà se réjouir de voir augmenter ainsi les sources d'azote complémentaire vers lesquelles il lui sera possible de se diriger désormais. Comme M. le professeur GIORDANI l'exprime très justement, dans son rapport général, *ce problème sera entièrement résolu « quand on pourra fixer directement ou indirectement l'azote de l'air, à l'état nitrique, en l'apportant au sol sous cette forme parfaitement assimilable ».*

Or, ce n'est pas ce qui a lieu dans l'état actuel des industries que l'on appelle *atmosphériques,* et si on en excepte l'industrie norvégienne à l'arc du nitrate de chaux, dont la production annuelle dépasse à peine 150.000 tonnes environ, il est permis de dire, sans commettre d'erreur appréciable, *que la presque totalité de l'azote actuellement extrait de l'air, l'est à l'état ammoniacal et amidique.* Ces extractions sont maintenant très importantes en Allemagne, principalement

la première, et si elles furent pendant la guerre le point de départ de *fabrications* nitriques, comme elles peuvent l'être encore maintenant sur une échelle réduite, en vue de l'obtention *d'acide nitrique pur à usages chimiques spéciaux* (matières colorantes), *elles n'intéressent pas l'agriculture ;* on peut donc émettre ce nouveau principe et dire : « *L'oxydation catalytique de l'ammoniac n'est pas réalisée dans un but directement agricole* », ce qui n'empêche pas certains nitrates artificiels, indépendamment des nitrates de Norvège déjà mentionnés, de s'écouler de temps à autre en agriculture sous la forme de nitrates véritables ou de mélanges ammoniaco-nitriques, lorsqu'ils n'ont pas reçu l'affectation qui leur était primitivement destinée dans l'industrie ou que leur rajeunissement s'est imposé (azote nitrique des poudreries de guerre).

L'azote ammoniacal de synthèse n'en est pas moins, au point de vue agricole, un azote combiné éminemment utile, qu'il soit employé à l'état de sels ammoniacaux divers ou qu'il soit de provenance amidique. Il assure à l'agriculture des ressources complémentaires importantes en fertilisants azotés, *mais il n'est pas directement assimilable et demeure assez imparfait,* puisqu'à l'inverse de l'azote nitrique, il ne convient pas à tous les sols, mais seulement à ceux qui sont suffisamment pourvus de calcaire, sans être cependant exclusivement crayeux. Tous les agronomes sont absolument d'accord sur ce point.

*
* *

La source principale d'azote nitrique agricole est donc bien l'azote du Chili ; c'est une source unique au monde et à laquelle, en raison de leur qualité différente, les produits ammoniacaux et amidés de récupération ou de synthèse, ne sont pas opposables, quels que soient leurs développements actuel et futur.

*
* *

L'azote du Chili présente, en outre, vis-à-vis des phénomènes complexes de la nutrition et de la fertilisation générale des sols, auxquels j'ai déjà fait allusion, un certain nombre de particularités intéressantes.

Il alcalinise la terre arable, conserve sa fraîcheur et favorise son activité microbienne générale ; enfin, c'est un *engrais nitrique naturel,* renfermant de 95 à 96 % de nitrate de soude et dont la faible gangue saline emprunte, à ses éléments d'origine volcanique et marine, une influence heureuse sur la végétation, influence maintes fois constatée en dehors de l'action nitrique, souvent contestée aussi, il n'est que juste de le dire, mais que la science, nous l'espérons, précisera un jour sous ses multiples aspects.

Pour reprendre l'exemple bien connu rappelé par M. le professeur Giordani, il faut un grand nombre de douves au baquet de Debeneck pour décider de sa capacité utile maximum, et entre celles-ci, des « joints » sont nécessaires comme l'on dit en langage courant ; cette substance de liaison représente *l'action catalytique et diastasique encore bien peu connue de nous, mais à laquelle est rattachée la vie végétale et animale.* D'après Sir William Pope, notre éminent président, interprétant les belles découvertes de M. Sabatier, les réactions naturelles devraient à cette intervention de se déclencher sans violence, et peut-être nous-mêmes leur sommes-nous redevables de la douceur et de la joie de vivre. J'aurai montré *a fortiori,* que le *nitrate naturel du Chili,* de par sa gangue volcanique et marine, diffère sensiblement, de ce point de vue nutritif, de l'azote même nitrique, *souvent très nu des synthèses.* En effet, certaines synthèses utilisent des catalysateurs si sensibles, qu'elles ne doivent mettre en réaction que des gaz préalablement épurés ; elles produisent ainsi, des composés azotés d'une grande pureté relative, et *dont la destination idéale, pour toutes les raisons exprimées, serait industrielle plutôt qu'agricole, si l'industrie, à elle-seule, pouvait leur assurer des débouchés suffisants.*

*
* *

C'est pourquoi les statistiques de l'azote devraient, à mon avis, en toute équité, tenir compte de ces états combinés différents et ne plus apprécier la consommation de l'azote

nitrique du Chili, par rapport à celle de tous les engrais azotés réunis ; cela semble, en effet, aussi imparfait que le serait, dans la nomenclature métallurgique et dans les statistiques de cette importante industrie, *la confusion systématique du fer, de la fonte, des aciers durs et des aciers doux.* Ces produits correspondent, dans nos constructions métalliques, à des valeurs utiles de *l'élément principal, fer,* aussi différentes entre elles que peuvent l'être, en physiologie générale, *celles des divers azotes combinés.*

Le rapport de l'azote nitrique chilien à l'azote nitrique total consommé par l'agriculture est toujours en croissance. C'est-à-dire que si l'augmentation de la consommation générale de l'azote se fait surtout aux dépens des produits de synthèse non nitriques (et pour cause, comme nous l'avons vu), *cela n'empêche pas la consommation de l'azote chilien de se maintenir en croissance et n'implique nullement, pour elle, une position de recul.* Cette consommation est, toutefois, en augmentation bien plus lente que celle des produits synthétiques précités, et *il y a plusieurs raisons à cela.* Je rappellerai seulement les principales. *Il y a d'abord le prix du nitrate, fixé tous les ans, au Chili, par l'Association des Producteurs de Valparaiso, et dont le taux paraît relativement élevé, toutes proportions gardées, aux pays à change déprécié,* cette circonstance s'aggravant, en outre, de la variabilité très grande des changes ; il en résulte que ces pays consomment de préférence l'azote imparfait qu'ils produisent ou qu'ils se procurent à un moindre prix, mais cette situation n'est pas définitive car les écarts actuels entre tous les changes sont appelés à s'atténuer, avec le temps, le travail, et surtout *la multiplicité des échanges internationaux.*

D'autre part, le fait que la consommation mondiale du nitrate de soude du Chili ne diminue pas mais se remet en croissance en dépit des considérations qui précèdent, celui qu'elle a doublé aux États-Unis d'Amérique depuis 1913 et repris en France son ancien niveau, passant cette année à 290.000 tonnes contre 260.000 l'an dernier, malgré tous les encouragements officiels donnés dans ce pays à l'ammoniaque des prestations allemandes, tout cela, dis-je, prouve amplement *que les prix des divers azotes correspondent assez bien à leurs rapports d'efficacité respectifs.*

Enfin, les difficultés d'extension actuelle de l'industrie chilienne obligent l'Agriculture à recourir à l'azote ammoniacal de synthèse, *en raison des besoins considérables d'azote disponible,* qui s'affirment de plus en plus dans le monde, quel que soit le support momentané de cet élément.

Le procédé *Shanks* est un procédé bien connu du lessivage méthodique appliqué à l'élaboration du nitrate ; ses caractéristiques principales sont les suivantes : lixiviation méthodique à la température d'ébullition des solutions concentrées, à la pression atmosphérique, avec mise en cristallisation du nitrate par refroidissement exclusif à l'air libre des liquides saturés et chauds provenant de cette lixiviation. On sait que l'impureté principale du minerai appelé caliche est le chlorure de sodium, dont la solubilité faible comparée à celle du nitrate est relativement constante dans les conditions décrites ; le nitrate seul cristallise à 95-96 % de pureté, il est égoutté et livré tel quel à l'exportation. Par cette méthode, les solutions en fin de saturation passent sur du minerai neuf puis vont, après décantation, à la cristallisation, tandis que les eaux de lavage de l'insoluble et des boues de décantation suivent un chemin inverse. Avec la diversité des caliches traités, tant au point de vue de leur constitution physico-chimique que de leur richesse nitrique, ce procédé, qui exige, dans son principe, *certains rapports constants entre les masses de matières traitées en tête et en queue, notamment entre les phases solides et liquides du travail,* ne devait pas tarder à se montrer très imparfait ; il nécessite, en effet, l'emploi exagéré de petites eaux et occasionne, de ce fait, des déperditions importantes de nitrate et de calories.

Contrairement aux dires du rapporteur général, M. Giordani, le matériel de l'industrie chilienne n'est ni coûteux, ni compliqué ; pas de fours, pas de matériaux réfractaires, pas d'hyperpressions, pas de catalyseurs capricieux, pas de platine, pas de métaux usuels, mais pratiquement introuvables, comme l'aluminium, pas d'alliages spéciaux, pas de barrages coûteux,

pas de combinaisons chimiques, dans les zones limites de réaction des constituants et dans celles de résistance pratique des matériaux utilisés, mais simplement des cuves à lixiviation, des réservoirs, des cristallisoirs qui pourraient être en ciment et qu'on a toujours construits, jusqu'à présent en tôle épaisse et en bois soigneusement jointé (voir album de photographies).

Le point faible de l'industrie chilienne s'est plutôt révélé, et je dois le dire ici en toute sincérité, dans le triage et le ramassage du minerai à la main, après l'ébranlement par la mine des filons superficiels ; cette opération absorbe à elle seule 60 % de la main-d'œuvre ; enfin, l'enlisement par les boues, des usines qui ont voulu développer exagérément leur travail, limite désormais leur capacité de production ; cette situation, dont souffre l'industrie depuis l'avant-guerre, provient d'un développement commercial rapide des entreprises, lequel a par trop distancé leur développement essentiellement technique. *On s'en est aperçu au Chili et l'on entre résolument, désormais, dans la voie des améliorations de tous ordres.*

L'extraction du caliche par des grues mécaniques à grand travail est envisagée dans toutes les situations où la disposition du minerai s'y prête ; enfin l'application des lois de Gibbs et d'action de masse à l'étude des solutions en présence de phases solides, susceptibles de modifier la concentration des sels dissous, a conduit à la conception de méthodes nouvelles entièrement différentes du procédé classique de Shanks.

Je ne citerai pas ici tous les procédés essayés dans ces directions nouvelles ; les procédés, Astoreca et Guggenheim sont ceux qui semblent donner désormais les meilleurs résultats ; ils ont été essayés industriellement dans d'excellentes conditions et sont en installation dans de très grandes usines dont l'une doit traiter 2.000 tonnes de caliche par jour. Ils assurent un rendement de 96 % du nitrate mis en œuvre, l'autre procédé atteignant à peine 55 à 60 %.

Enfin, ils permettent le traitement de minerais pauvres, renfermant moins de 10 % de nitrate, tandis que la méthode Shanks ne peut traiter que les minerais faisant en moyenne 15 % de richesse.

Le procédé Guggenheim est basé sur une lixiviation du caliche, à 50 degrés centigrades seulement, en présence de certains sels appelés « stabilisateurs » qui empêchent la guangue saline de saturer la solution, la cristallisation du nitrate se faisant par refroidissement artificiel avec tous échanges de température désirables et favorables à l'économie générale du traitement.

D'après Don Alejandro Bertrand, le prix de revient du nitrate à la sortie des cristallisoirs peut être réduit de 33 % par la seule amélioration de la technique d'extraction du caliche et d'élaboration du nitrate ; si on y ajoute le développement de la fabrication de l'iode dont il a été produit 17.500 tonnes depuis 1880 (eaux-mères de cristallisation), si l'on met au point l'extraction séparée du nitrate de potassium, celles du perchlorate et du bore ; si l'on escompte pour un avenir encore indéterminé la réduction possible des droits d'exportation, si l'on adapte enfin le marché à la situation économique mondiale, en faisant aux pays à change déprécié certaines facilités d'approvisionnement, on peut affirmer qu'indépendamment de la supériorité de son azote nitrique sur les autres azotes, *le nitrate* n'a rien à redouter des synthèses.

⁂

L'industrie chilienne possède une vitalité remarquable et des ressources considérables : 200.000 kilomètres carrés de gisements n'ont encore été explorés soigneusement, en vue d'une exploitation rapprochée, que sur 5811 kilomètres et dans cette dernière zone, on estimait les réserves à 290 millions de tonnes, dont on a extrait seulement 45 millions. La superficie des terrains inexplorés restants est *trente-quatre fois* celle des terrains explorés et en supposant qu'elle soit seulement comparable à la précédente, elle comporte au moins cent autres années d'exploitation.

Enfin, il n'a pas été tenu compte, dans ces calculs, des minerais de richesse inférieure à 11 % ni des résidus considérables et riches qui encombrent les terrains nitratiers et proviennent des débuts de l'industrie ; par les procédés Guggenheim, ces matériaux sont susceptibles

d'être traités économiquement, et de contribuer, encore pendant au moins un siècle supplémentaire, à la continuité des exportations, au taux de l'extraction actuelle. L'industrie chilienne pourra fournir au commerce, *au moins cent millions de tonnes d'azote nitrique et il y a là de quoi satisfaire longtemps tous les mangeurs de pain du monde, si affamés qu'ils puissent jamais paraître.*

Sir William Crookes avait déjà prédit, en 1898, la fin prochaine de l'industrie chilienne ; quelques décades, avait-il dit, suffiraient à son engloutissement ; un demi-siècle d'exploitation intense aura suffi, au contraire, à démontrer combien ses prévisions étaient fausses.

M. Giordani n'ayant pas été bien informé de la chimie chilienne, ce dont je n'ai le droit, ni l'intention de lui faire reproche, je crois de mon devoir d'appeler l'attention de cette savante et remarquable assemblée, sur *l'effort considérable et sans exemple accompli depuis cinquante ans seulement, par les producteurs du Chili*, pour organiser, dans le désert, l'extraction du caliche et l'élaboration d'un produit si utile au monde, pour développer des exportations passées en si peu de temps de 15.000 à 2.500.000 tonnes annuellement ; 50.000 ouvriers sont occupés maintenant à l'industrie chilienne ; 400.000 âmes vivent autour des exploitations ; il a fallu leur assurer le logement, la nourriture et même un certain confort indispensable au repos des ouvriers dans la pampa, ainsi qu'à leurs familles ; des travaux considérables ont été entrepris pour l'adduction de l'eau et les transports, et tout le désert chilien peut être traversé maintenant en chemin de fer ou en automobile.

* * *

En résumé, la concurrence des azotes chiliens et de synthèse n'est pas à envisager présentement, tant ces azotes sont différents et tant l'azote disponible fait défaut dans le monde.

L'azote nitrique du Chili possède une valeur agricole incontestablement supérieure à celle des produits actuels de synthèse ; les producteurs ont le désir d'améliorer l'extraction afin d'en assurer la dissémination la plus heureuse et la plus utile ; si leurs gisements ont toujours été et resteront toujours *la poudrière la plus imposante et la mieux isolée du monde, c'est au développement de l'agriculture, à l'intensification de ses rendements, et au progrès de la civilisation, que le Chili espère, pendant au moins trois siècles encore, affecter les produits de son importante industrie.*

INTERVENTION DE M. André CLAUDE,

délégué de la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France.

Ce qui préoccupe surtout, et à juste titre, c'est de connaître les possibilités de réalisation des méthodes, et leur rendement pratique.

C'est pour répondre à ce légitime souci que je voudrais faire état des résultats obtenus avec les unités Claude, actuellement en démarrage à Béthune, Saint-Etienne, Ougrée, Bussi et Hikoshima, ainsi qu'à la station d'expériences de Montereau.

Je rappelle, pour mémoire, les termes essentiels de cette sorte de trilogie que constituent les procédés Claude. *Fixation de l'azote sous forme de chlorure d'ammonium, avec production corrélative de carbonate de soude. Synthèse de l'ammoniaque par hyperpressions. Extraction de l'hydrogène des gaz de fours à coke.*

J'insisterai sur cette troisième technique, en raison de l'intérêt qu'elle soulève, et du fait qu'elle constitue la dernière et décisive étape des efforts de réalisation de M. Claude (1).

(1) Je n'ai pas cru devoir parler dans ce bref exposé de la séparation de l'azote atmosphérique, la méthode du brûleur, et les procédés de distillation de l'air liquide de M. G. Claude étant bien connus.

En ce qui concerne la forme de sel ammoniac à livrer à l'agriculture, la thèse de M. Claude est que, pour faire aisément absorber les énormes quantités d'azote de synthèse qu'il s'agit de produire, il faut les offrir aux agriculteurs à très bas prix. Il est donc nécessaire d'unir l'ammoniaque à un acide aussi bon marché que possible.

Or, la sylvinite constitue un engrais potassé naturel, qui contient en même temps que le sel de potassium utile, près de 60 % de chlorure de sodium qui est inutile sinon nuisible.

L'idée essentielle du procédé est de mettre à profit ce chlorure de sodium gratuit de la sylvinite, en unissant son chlore à l'ammoniaque, et en fixant le sodium sous forme de bicarbonate de soude.

A priori, le problème apparaissait comme difficile. On avait, en effet, un mélange de deux sels, et ce qu'on se proposait, c'était de réaliser des réactions chimiques ne portant que sur un seul des chlorures, l'autre demeurant complètement inaltéré. Avec deux sels aussi voisins que le chlorure de potassium et le chlorure de sodium, on pouvait se demander s'il serait possible d'arriver à une solution industrielle acceptable.

Malgré les prédictions d'insuccès qui n'avaient pas été ménagées à M. Claude, le problème a été résolu d'une façon tout à fait intéressante, en se basant sur le fait que le chlorure de potassium précipite avec le chlorure d'ammonium dans une solution de carbonate neutre d'ammoniaque refroidie vers 5° environ.

En opérant par précipitations alternées au sein d'un même liquide, dans des conditions qui ont été minutieusement étudiées, on est arrivé à séparer successivement du bicarbonate de soude ne renfermant que des traces de sel de potasse et un mélange de chlorure de potassium et de chlorhydrate d'ammoniaque dénommé *Potazote* qui ne diffère de la sylvinite ordinaire que par transformation presque intégrale du chlorure de sodium en chlorhydrate d'ammoniaque, la teneur du produit final en Na Cl ne dépassant pas 2 à 3 %.

Le procédé mis au point est simple et économique. Il présente les avantages suivants :

1° Il n'exige aucune évaporation, pas plus pour la séparation du potazote que pour la séparation du bicarbonate de soude ;

2° Les légers refroidissements nécessaires ne coûtent rien puisque l'on dispose des frigories libérées par l'évaporation de l'ammoniaque anhydre provenant directement de la synthèse de l'ammoniaque aux hyperpressions ;

3° Les impuretés de la sylvinite n'ont pas besoin d'être éliminées. On a réussi, en effet, à les précipiter avec le potazote où elles ne sont pas gênantes, de sorte que le carbonate de soude est obtenu très blanc et très pur, comme il convient ;

4° Le procédé utilise presque complètement le sel de la sylvinite alors que dans la fabrication ordinaire du carbonate de soude on perd 25 à 30 % de la saumure mise en œuvre ;

5° En tant que procédé de fabrication de carbonate de soude, ce procédé n'exige aucune dépense de chaux, puisqu'il n'y a pas d'ammoniaque à régénérer ;

6° Il dispense de l'élimination du chlorure de calcium qui constitue une sérieuse difficulté dans le procédé courant de fabrication du carbonate de soude.

Le procédé fonctionne régulièrement à l'usine de Montereau et avec d'excellents rendements.

Voici les résultats d'une des dernières marches de l'installation :

Matières premières dépensées.

Sylvinite riche	32.380	kg.
Sylvinite pauvre.	9.430	»
Ammoniaque	7.108	»

Produits obtenus.

Bicarbonate de soude	humide	38.554 kg.
	supposé sec	35.138 »
Potazote	humide	44.042 »
	supposé sec	37.817 »

Compte tenu des compositions en Na Cl et K Cl des sylvinites employées, on trouve que les coefficients de transformation se rapprochent beaucoup des coefficients théoriques.

Le point capital est de savoir s'il y a vraiment équivalence comme engrais entre le chlorhydrate d'ammoniaque et le sulfate d'ammoniaque, à égalité de taux d'azote.

Les essais qui ont été faits, un peu partout, montrent nettement qu'il y a équivalence.

Quant aux craintes que l'on a pu émettre sur l'action décalcifiante des chlorures, il semble, ainsi que l'a proposé M. Claude, que l'emploi, de pair avec le potazote, des phosphates naturels pulvérisés donne toute satisfaction.

Voici les résultats des dernières expériences faites en 1924, en France, par l'Institut des Recherches Agronomiques au Ministère de l'Agriculture ; les essais ont porté surtout sur les betteraves sucrières.

A la station agronomique d'Arras, M. Lefort a comparé, en terre de limon des plateaux, le potazote à une fumure équivalente en potasse et en azote, réalisée avec du sulfate d'ammoniaque et du chlorure de potassium. Il a constaté, avec le potazote, une supériorité de poids brut et de richesse saccharine se chiffrant par une production de sucre par are de 59 fr. 05 au lieu de 56 fr. 08.

A Amiens, M. Joret a obtenu des résultats de même ordre :

Témoin	100
Potazote seule	116
Potazote et phosphate pulvérisé.	115,3
Sulfate de potasse, sulfate d'ammoniaque et phosphate. . . .	109,3

A Chartres, M. Braun a obtenu de 4 parcelles symétriques deux à deux de betteraves 1/2 sucrières :

482 kgs par are avec mélange sulfate d'Am, sulfate de potasse.

476 kgs avec le potazote.

Ces expériences confirment donc les précédentes, et selon les conclusions du rapport, il n'est pas téméraire d'affirmer que le potazote agit aussi bien que les mélanges de sulfate d'ammoniaque et de potasse.

La Synthèse par Hyperpressions

Les idées originales de M. Claude sur la synthèse de l'ammoniaque aux pressions élevées sont intégralement appliquées dans les unités actuelles.

Hypercompresseurs à sept étages portant le mélange gazeux à 900 atm. environ. Tubes catalyseurs de petites dimensions, pour limiter au minimum les dangers d'éclatement. Combinaison de 40 % environ du mélange gazeux dans chacun des tubes catalyseurs, et, après chaque passage, condensation de l'ammoniaque formé, à l'état anhydre.

Je n'insisterai donc pas sur cette technique qui est telle que M. Claude l'a décrite pour la première fois le 18 Juin 1920, à la *Société Chimique de France*, à une époque où personne n'avait encore envisagé la question.

Voici, toutefois, quelques précisions concernant les plus grosses difficultés de réalisation, et la dépense d'énergie.

Les difficultés que certains ont cru insurmontables pratiquement, sont l'élimination de

l'énorme quantité de chaleur dégagée par la réaction et la résistance des tubes catalyseurs. Elles sont toutes deux résolues.

Chaleur de réaction. — Pour enlever la chaleur de réaction, M. Claude met à profit cette circonstance toute fortuite qu'à 1.000 atmosphères et avec les catalyseurs usuels, la chaleur libérée par la réaction est sensiblement égale à celle qui est nécessaire pour porter les gaz de la température ambiante à la température où s'amorce la réaction. La chaleur de réaction est ainsi enlevée à mesure même de sa formation, à l'intérieur du tube catalyseur par la circulation, en contact indirect, des gaz entrants.

Si la pression est moindre que 1.000 atmosphères, il faut chauffer plus ou moins les gaz entrants par l'intermédiaire d'un petit échangeur approprié, pour accommoder exactement leur capacité d'absorption calorifique à la quantité de chaleur libérée par la réaction.

Résistance des tubes. — L'alliage B.T.G., réalisé par la Société Commentry-Fourchambault, résiste très bien à l'action simultanée de pressions de 1.000 Atm. et de températures de 500 à 600°.

On a soin toutefois de protéger le tube du contact direct de la réaction, en faisant circuler annulairement les gaz entrants, entre la région interne où est placé le catalyseur et la paroi intérieure du tube.

Energie dépensée et rendement. — Quant à la dépense en énergie, elle diffère peu du chiffre de 1 kw.-h., 5 prévu par M. Claude et ce chiffre sera certainement encore abaissé.

A Bussi, en particulier, la consommation est fréquemment de l'ordre de 1 kw.-h., 35 et l'on a même enregistré plusieurs fois et pendant une dizaine d'heures, le chiffre de 1 kw.-h., 25.

Le Problème de l'Hydrogène

Vous voudrez bien me permettre d'insister davantage sur le problème de l'extraction de l'hydrogène des gaz de fours à coke, qui constitue, en fait, la base des procédés Georges Claude.

Il est entendu que le problème de l'azote est un problème de *fixation économique* de l'azote, que l'azote par lui-même ne coûte presque rien, et que par conséquent si l'on choisit sa fixation sous forme d'ammoniaque, l'ammoniaque à bon marché, c'est *d'abord* l'hydrogène à bon marché.

On ne conteste plus l'intérêt si évidemment économique qu'il peut y avoir à extraire d'un gaz, considéré uniquement pour sa valeur calorifique, un constituant de très faible pouvoir calorifique au m³, c'est-à-dire d'un prix peu élevé.

On se plaît même à reconnaître que l'affaire devient séduisante, si l'on peut non seulement séparer ce mauvais combustible qu'est l'hydrogène, *mais encore séparer chacun des constituants du gaz.* Car s'ouvrent ainsi des perspectives de ressources nouvelles en carburants liquides.

Si les méthodes de liquéfaction ont été proposées par M. Claude il y a plus de vingt ans, vous savez que les nombreux essais qu'il avait entrepris lui avaient montré les grosses difficultés du problème.

Lorsqu'il reprit ses expériences en 1917, il s'attela d'abord au cas plus simple du gaz d'eau. Celui-ci résolu d'une manière satisfaisante à l'usine de Montereau, il passa au cas plus intéressant des gaz de fours à coke.

Et dans une note présentée à l'Académie des Sciences le 5 Février 1923, il donnait les résultats d'un premier appareil, d'une échelle déjà industrielle, traitant 850 m³ de gaz de fours à coke à l'heure, capable d'alimenter une unité de synthèse de 3 tonnes d'ammoniaque par jour.

Depuis, M. Claude a tourné tous ses efforts vers la réalisation d'appareils à hydrogène de production suffisamment importante, correspondant à des unités de synthèse de sept tonnes d'ammoniaque par jour, qu'il n'y aura plus qu'à multiplier par tel nombre qu'on voudra.

Il faut dire que cette nouvelle étape n'a pas été franchie sans difficultés. Passer d'une unité

de trois tonnes à une unité de sept, ce n'est pas seulement, ainsi qu'on l'observe si fréquemment, une simple question de proportion de dimensions.

Les essais ont présenté certaines singularités, et il a fallu affranchir l'interprétation des expériences des contradictions dues à des différences de composition des gaz traités.

Si lourde qu'ait été la tâche, quelque délicate que puisse être encore la résolution de quelques détails, rien n'est venu infirmer les prévisions de M. Claude.

Les appareils qui sont en démarrage actuellement ont déjà fourni, à Béthune, par exemple, aux essais de Mai dernier, près de *cinq cent mille m³ d'hydrogène*, et cela malgré les difficultés inhérentes à tout démarrage, malgré les interruptions de marche nécessaires pour le réglage des appareils.

Et la production ne cesse de s'accroître.

Les difficultés de réalisation reposent essentiellement sur deux points : le mélange complexe de gaz à traiter contient un grand nombre d'impuretés, en particulier toute une gamme d'hydrocarbures facilement congelables, et qui, par les obstructions dont elles sont capables, ont paru interdire toute méthode de liquéfaction.

D'un autre côté, il faut, et donc à très basse température, retenir la majeure partie de l'oxyde de carbone, pour que l'hydrogène ait une pureté suffisante.

Je voudrais vous montrer, brièvement, comment M. Claude a résolu ces difficultés.

Le Traitement des Gaz de Fours a Coke

Première épuration. — Après avoir été dégoudronnés et débarrassés mécaniquement des particules liquides et solides qu'ils entraînent, les gaz sont comprimés à une vingtaine d'atmosphères et conservent sensiblement cette pression jusqu'à la colonne de rectification, les pertes de charge du circuit étant très faibles.

Ils sont aussitôt débenzolés sous pression, et décarbonatés.

Le gros du débenzolage s'effectue encore, dans quelques-unes des installations, avant la compression, sous la pression atmosphérique.

Quant au CO^2, les gaz de fours à coke en contiennent 3,5 % en moyenne, en sorte que la méthode d'absorption physique, à l'aide de l'eau sous pression — qui est logique lorsque le pourcentage est important, 30 à 40 % par exemple dans le gaz du gaz à l'eau — est ici absurde, puisque l'énergie dépensée est sensiblement indépendante de la teneur en CO^2.

La méthode chimique est donc de rigueur.

Effectivement, on applique une méthode physico-chimique comportant l'absorption chimique de CO^2 par une solution ammoniacale avec régénération physique des liquides carbonatés, en vue de leur circulation indéfinie dans le même cycle.

Cette méthode permet également d'extraire l'hydrogène sulfuré qui se comporte dans le cycle d'opérations de la même manière que le CO^2.

Fonctionnement de l'appareil de séparation de l'hydrogène. — Les gaz sous pression débenzolés, décarbonatés, désulfurés, sont alors admis dans deux échangeurs de température E_1 et E_2 placés en série. Ils y circulent en sens inverse et en contact indirect des gaz froids séparés provenant de la colonne de rectification.

Dans l'échangeur le moins froid E_1, l'eau et diverses impuretés se condensent et sont recueillies. Et un dispositif analogue à celui imaginé par M. Claude dans les échangeurs-dessiccateurs de ses appareils de liquéfaction de l'air, permet, par un jeu de vannes, d'introduire à volonté les gaz entrants et par conséquent relativement chauds, vers la région la plus froide de l'échangeur, vers le haut, et de dégivrer de temps à autre, sans cependant interrompre la marche.

L'éthylène et les impuretés qui ont échappé à l'échangeur E_1, rencontrant des températures de plus en plus basses, se condensent progressivement dans l'échangeur E_2 et c'est un mélange sensiblement pur d'hydrogène, d'azote, d'oxyde de carbone et de méthane qui sort des échangeurs.

Ce mélange gazeux épuré et froid est amené au bas de la colonne de rectification.

Les gaz s'élèvent dans les faisceaux successifs F_1, F_2, F_3 où ils rencontrent des températures de plus en plus froides.

Ils sont donc soumis à des condensations progressives. Les liquides formés refluent vers le bas, et se rectifient avec *retour en arrière.*

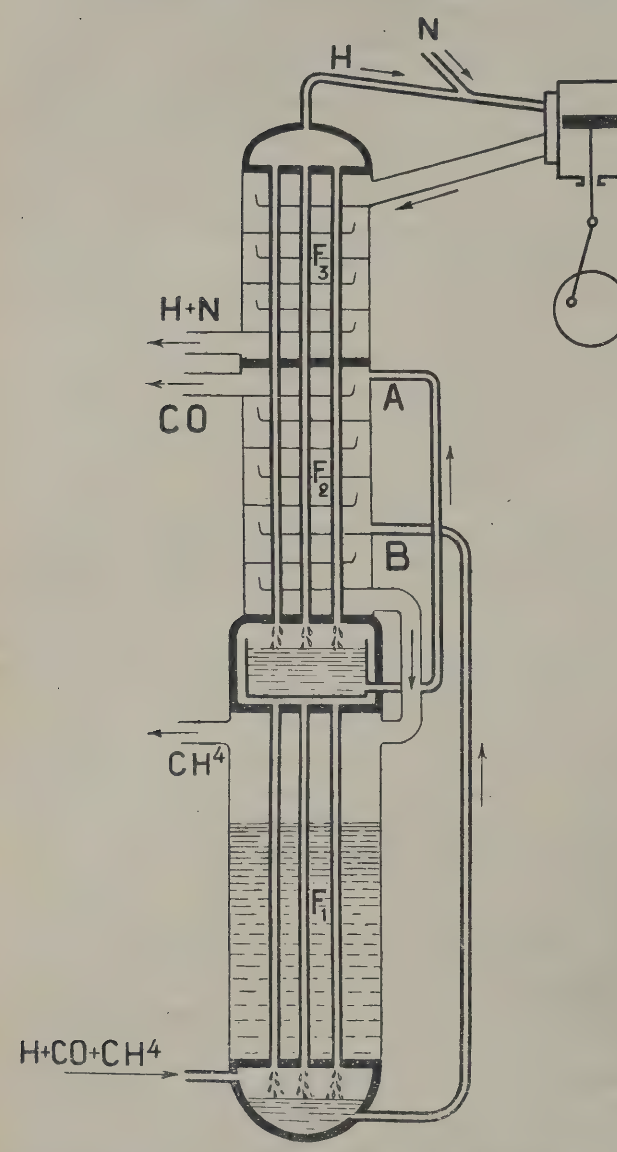


Schéma du fonctionnement de la colonne a hydrogène (procédés Georges Claude).

Les dimensions du faisceau F_1 sont telles, que presque tout le méthane y est retenu et que c'est surtout de l'oxyde de carbone mêlé d'un peu d'azote qui se condense au bas du faisceau F_2.

Le liquide formé, sous pression, au bas de la colonne, surtout riche en méthane, est déversé extérieurement dans le faisceau F_2, en B.

Le CO liquide est aussi déversé extérieurement dans le faisceau F_2, en A, où, rencontrant la pression atmosphérique, il se vaporise et rectifie les gaz ascendants. C'est par conséquent surtout de l'oxyde de carbone que l'on recueille en haut du faisceau F_2, tandis que le liquide de plus en plus riche en méthane s'écoule vers le bas et est recueilli dans le faisceau F_1.

On achève de condenser la majeure partie de l'oxyde de carbone, et un peu d'azote, dans le faisceau F_3. Les gaz, déjà soumis dans F_2 à la température très basse de l'oxyde de carbone liquide se vaporisant sous la pression atmosphérique, sont soumis en F_3 à la température encore plus basse nécessaire, obtenue avec l'hydrogène même qui a été séparé de l'appareil et qui est refroidi vers — 210° par détente avec travail extérieur.

Vous savez comment M. Claude a pu résoudre le problème de la détente à très basse température de cet hydrogène en introduisant de l'azote qui assure la lubrification, et qui a l'avantage d'augmenter la capacité frigorifique de l'hydrogène.

L'H, l'N, le CO, le CH^4, au sortir de la colonne de séparation, circulent, comme nous l'avons expliqué, dans les échangeurs où ils cèdent leurs frigories aux gaz entrants.

Bilan du Traitement des Gaz de Fours a Coke

Proposons-nous maintenant de dresser le bilan des opérations que nous venons de décrire.

L'incorporation du procédé Claude au traitement des gaz de fours à coke consiste à faire intervenir directement après le dégoudronnage et la séparation physique des particules entraî-

nées, une compression à 20 atmosphères environ. Au sortir de la colonne on retient l'hydrogène séparé contenant 10 à 15 % d'azote gratuit pour la synthèse et unè toute petite quantité d'oxyde de carbone, 1 à 2 %, dont on se débarrasse facilement dans le purificateur par transformation en méthane et en eau. Les autres gaz peuvent être renvoyés à la cokerie pour leurs usages habituels.

Le prix de l'opération se réduit donc à l'énergie de compression de la masse des gaz et au coût de l'hydrogène calculé d'après sa valeur calorifique.

Les estimations théoriques qui ont été faites et les résultats déjà acquis, montrent que la dépense d'énergie pourra être amenée à 1 kw.-h. par kilo d'ammoniaque fabriquée.

Quant à la valeur calorifique du m^3 d'hydrogène, elle est extrêmement faible et l'on a établi, dans ces conditions, que les prix de revient de l'hydrogène sont un peu inférieurs à ceux de Haber.

Et voyez quels sont les bénéfices de l'opération :

D'abord, le débenzolage sous pression, en même temps qu'il simplifie les opérations, permet de récupérer 10 à 15 % de benzol qui échappe actuellement avec le dispositif de dissolution sous la seule pression atmosphérique.

Le procédé permet également de récupérer l'anhydride carbonique, l'hydrogène sulfuré, et de recueillir à part un gaz riche en éthylène.

Et ceci est vrai pour *tous* les gaz de fours à coke auxquels s'appliquera le procédé.

Prenons comme base la composition des gaz actuellement utilisés à Béthune :

CO^2 = 3,5
C^2H^4 = 1,5
CH^4 = 24
CO = 5,2
N = 15,5
H = 50,3

Et calculons à partir de ces chiffres l'ordre de grandeur des récupérations dont est capable une unité de 20 tonnes d'ammoniaque par jour.

Anhydride carbonique. — Admettons pour l'anhydride carbonique une récupération de 60 % seulement. Une unité de 20 tonnes d'ammoniaque nécessite le traitement de 130.000 m^3 de gaz, soit : 2.700 m^3 de CO^2 récupérés par jour, avec lesquels, par le procédé de précipitations alternées, on peut fixer 3 tonnes d'ammoniaque, soit 15 tonnes de potazote et 9 tonnes de carbonate de soude.

Hydrogène sulfuré. — Estimant la teneur moyenne de l'hydrogène sulfuré à 10 gr. par m^3, ce qui est un chiffre modeste, on peut en séparer par jour 1.300 kg., que l'on peut, par exemple, brûler même en présence de CO^2. Le gaz sulfureux ainsi obtenu est susceptible de donner naissance à 3.700 kg. d'acide sulfurique à 66° Bé.

Ethylène. — Quant à la récupération de l'éthylène, sa grosse valeur a été une des raisons qui ont orienté M. Claude dans la voie de la séparation des gaz de fours à coke.

M. Vallette, sous-directeur de la Compagnie des Mines de Béthune, vient d'étudier un procédé industriel permettant, dans certaines conditions, de réaliser la synthèse de l'alcool à partir de l'éthylène, par l'intermédiaire de l'acide sulfovinique.

Un appareil est en construction et sera exploité, tout prochainement, à l'usine de synthèse de Béthune, et M. Vallette, estimant que l'on peut retirer 1.000 kg. d'alcool du traitement de 30.000 m^3 de gaz de fours à coke (1), c'est 4 tonnes d'alcool que l'on peut obtenir comme sous-produit d'une unité de 20 tonnes d'ammoniaque synthétique.

(1) Fabrication industrielle de l'alcool synthétique, par M. Vallette — *Chimie et Industrie*, Mai 1925.

Récapitulation.

Unité de 20 tonnes d'Ammoniaque Synthétique par jour traitant 130.000 M^3 de gaz de fours a coke.

Sous-produits :

- Benzol, récupération supplémentaire de 10 % environ.
- CO^2 - 2.700 m^3 { 15 T. potazote / 9 T. $CO^3 Na^2$
- H^2S - 3.700 kg. de $SO^4 H^2$ 66° Bé
- $C^2 H^4$ - 4.000 kg. d'alcool.

Mais ce n'est pas tout. Nous avons vu que le méthane et l'oxyde de carbone peuvent être extraits séparément, et assez riches, de la colonne.

Avec le méthane, on peut prévoir sa dissociation en acétylène, ou bien, ce qui paraît beaucoup plus intéressant, la synthèse de l'alcool.

Avec l'oxyde de carbone, c'est la possibilité d'une synthèse très économique de l'acide formique et des formiates.

Ainsi, des résultats acquis, il résulte que rien n'est venu infirmer la thèse originale de M. Georges Claude, tant dans les principes que dans les possibilités de réalisation. Et l'on voit même l'horizon s'enrichir de perspectives nouvelles.

Nous avons la preuve formelle de l'équivalence du chlorure et du sulfate d'ammoniaque. La technique des hyperpressions est au point, apportant déjà, à certaines industries de synthèse, le tribut de son expérience. Le problème difficile de l'extraction de l'hydrogène des gaz de fours à coke a été résolu, grâce à l'efficacité et à l'élégance des procédés de liquéfaction.

Il est certain qu'à la faveur de circonstances particulières, là par exemple où l'énergie électrique est très bon marché, d'autres procédés ont leur raison d'être, et ont pu être mis en route rapidement, puisque l'hydrogène y est obtenu à l'état pur.

Mais dans le champ immense de la consommation mondiale en azote, les procédés Claude apportent une importante contribution, en réalisant, avec des moyens industriels nouveaux et sur des bases économiques très sûres, la liaison et la dépendance de trois grosses industries, puisque l'azote de synthèse et le carbonate de soude deviennent de véritables sous-produits de la métallurgie.

INTERVENTION DE M. Camille MATIGNON,

délégué de la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France.

Synthèse de l'Acide nitrique

La méthode de synthèse de l'acide nitrique à partir de l'air sous l'influence des hautes températures produites par les flammes électriques, continue à fonctionner concurremment avec les méthodes de préparation synthétique de l'ammoniaque, là où l'énergie électrique est bon marché, c'est-à-dire en Norvège.

La fabrication synthétique de l'acide nitrique est susceptible de perfectionnements ; perfectionnements étudiés au laboratoire, expérimentés déjà sur une échelle industrielle et que les sociétés exploitantes seraient à même d'appliquer dès maintenant.

En France, à l'usine du Pecq, en Allemagne, en Suisse, à Nottoden, on a étudié la marche du circuit gazeux avec condensation par refroidissement de l'azote combiné sous forme de peroxyde d'azote et des usines ont été installées avec remplacement des tours d'absorption par des colonnes de réfrigération. M. Gros, en France, a montré tout le parti qu'on pouvait tirer de ce peroxyde pour effectuer des nitrations sans passer par l'intermédiaire de l'acide nitrique, et il a indiqué, concurremment d'ailleurs avec les spécialistes des autres pays, comment on pouvait effectuer facilement sa transformation en acide nitrique.

L'usine du Pecq a fonctionné régulièrement pendant plus d'une année en produisant le peroxyde d'azote, tous les appareils ont été ensuite transportés à l'usine de la Roche de Rame, où l'on dispose d'une source d'énergie plus économique.

Le refroidissement des gaz, à l'aide de liquides de réfrigération constitués par des corps combustibles comme des carbures d'hydrogène, éthylène, toluène, etc., présente le grave inconvénient, s'il se produit une fente par corrosion des colonnes de condensation, d'amener en contact le peroxyde d'azote avec un combustible formant avec lui une panclastite très sensible au choc et à l'élévation de température et douée de propriétés explosives extrêmement intenses. C'est ainsi que les usines de Zschornewitz, près Golpa (Saxe) et de Bodio (Tessin) ont été complètement détruites l'une pendant la guerre, 18 Juin 1917, l'autre depuis l'armistice, en 1921, par suite de la formation accidentelle de mélanges de peroxyde d'azote et de toluène, agent de réfrigération.

La suppression économique des immenses colonnes d'absorption et leur remplacement par un système de réfrigération beaucoup plus condensé, rend possible un autre perfectionnement, le fonctionnement des fours avec un air enrichi à 50 %, mélange d'azote et d'oxygène qui correspond au plus grand rendement. Un semblable mode opératoire n'est évidemment applicable qu'en circuit fermé, car il convient, après condensation du peroxyde d'azote, de refaire passer le mélange azote et oxygène par le four, additionné d'une partie complémentaire : celle qui correspond à la formation de l'oxyde d'azote éliminé.

On peut, en opérant ainsi, augmenter le rendement en azote combiné de 25 %. Le fonctionnement par circuit fermé rend encore possible, grâce à ses faibles dimensions, la mise en œuvre de la pression.

Certes, comme l'indique la loi du déplacement de l'équilibre, la pression ne modifie pas, pour une telle réaction

$$N^2 + O^2 = 2\,NO$$

s'effectuant sans changement de volume (à supposer, bien entendu, que les molécules azote et oxygène ne soient pas sensiblement dissociées à la température de la réaction, ce qui paraît établi), la proportion de NO fournie à l'équilibre, mais cette pression augmente la vitesse de réaction et par là peut exercer une heureuse influence sur le rendement d'un four en permettant d'augmenter la vitesse de circulation et par suite d'accroître en même temps la quantité d'azote fixé dans un temps donné.

En fait, l'expérience a montré nettement que l'augmentation de pression améliorait d'une façon sensible les rendements du four.

Ainsi, le fonctionnement des fours en circuit fermé, l'emploi simultané d'un air à 50 % d'oxygène et d'une pression plus grande, sont autant de facteurs d'amélioration de cette méthode de fixation de l'azote, facteurs dont le rôle est aujourd'hui bien connu et qui pourraient être mis en œuvre par les sociétés exploitantes. Il semble que ces dernières n'aient été arrêtées jusqu'ici que par les dépenses énormes qu'entraînerait, à l'heure actuelle, la substitution d'appareils entièrement nouveaux, aux appareils actuellement en usage.

Malgré les avantages que présente, pour beaucoup d'applications, la forme azotée nitrique sur la forme azotée ammoniacale, l'azote nitrique ne peut être produit économiquement qu'avec une énergie électrique à très bon marché que les installations actuelles de houille blanche sont absolument incapables de fournir. Toutefois, il n'est sans doute pas impossible d'entre-

voir, dans un avenir plus ou moins éloigné, une période où les grandes centrales électriques seraient capables de fournir des kilowatts à bon compte. Par exemple, en France, le Ministre des Travaux publics a élaboré un programme de distribution rationnelle de la lumière et de la force dans tout le pays ; quand ce programme sera réalisé, il sera possible avec une marche continue et régulière des générateurs, de disposer à certaines heures de la journée et de la nuit, de l'énergie électrique inutilisée par les clients habituels, et de concentrer ces énergies sans emploi, dans des usines appliquant des procédés qui peuvent fonctionner d'une façon discontinue. Or, l'industrie de l'acide nitrique synthétique, qui n'utilise qu'une main-d'œuvre extrêmement réduite, dont les fours peuvent supporter des arrêts sans grand dommage, paraît bien se prêter à une marche discontinue. D'ailleurs, les expériences qui ont été faites en Allemagne, dans la petite usine de Rhina, à Höchstfalle, où l'on dispose de 30.000 kilowatts, paraissent, à ce point de vue, avoir été concluantes.

Une énergie électrique bon marché permettrait encore de préparer simultanément, par l'électrolyse de l'eau, l'oxygène nécessaire à l'enrichissement de l'air et un hydrogène qui pourrait servir à faire de l'ammoniaque.

Cyanamide

L'industrie de la cyanamide s'est surtout développée pendant la guerre ; en Allemagne, la capacité de production a atteint à cette époque 500.000 tonnes (1) ; en France, en tenant compte des usines commencées au cours de la guerre et achevées depuis, on dispose d'une capacité de production de 150.000 tonnes. Le gouvernement américain a fait un effort considérable dans la même direction et installé une usine capable de produire annuellement 200.000 t. de cyanamide, usine qui jusqu'ici n'a fonctionné que pendant une période de deux mois, en vue d'en vérifier la bonne marche (1). L'*American Cyanamid C°*, établie aux chutes du Niagara, a préparé dans ces années dernières, 60.000 tonnes de cyanamide et serait capable de produire jusqu'à 80.000 tonnes.

La fabrication de la cyanamide paraît s'adapter aussi à l'utilisation des forces hydrauliques irrégulières ; il semble même que ce soit l'une des industries se prêtant le mieux à une certaine discontinuité. Aussi les Allemands, privés de l'usine de Chorzow (120.000 tonnes), incorporée en vertu du traité de Versailles dans le territoire polonais, se sont-ils efforcés de rétablir, en partie, leur industrie de la cyanamide. A cet effet, ils utilisent la partie inconstante des forces hydrauliques qu'ils ont captées sur l'Inn depuis la guerre. On espère ainsi pouvoir consacrer bientôt 800 millions de KWH à la fabrication du carbure et de la cyanamide.

Ainsi, si la guerre a été le facteur décisif du développement de la cyanamide, il faut reconnaître qu'en France comme en Allemagne, l'armistice n'a pas arrêté les installations d'usines de cyanamide et que cet engrais azoté tient encore une place honorable parmi les auxiliaires de l'agriculture.

Cyanures

La vieille réaction de fixation de l'azote par un mélange de charbon avec une base alcaline ou alcalino-terreuse, qui a été l'objet de tant de recherches tant au laboratoire que sur une échelle industrielle, n'est appliquée à l'heure actuelle, d'une façon régulière, que dans une seule usine, exploitée par la *California Cyanide C°*, à Cudahy, près de Los Angeles, en Californie. Elle produit par jour, huit tonnes de cyanure de sodium, à partir du carbonate de soude.

Ce cyanure ne permet pas, d'ailleurs, la préparation économique de l'ammoniaque par son intermédiaire, par suite, il ne peut être utilisé qu'à l'état de cyanure et, par conséquent, ses applications restreintes limitent ce mode de fixation de l'azote à une production tout à fait négligeable.

---

(1) C. Matignon. La situation actuelle de l'industrie des matières azotées en Allemagne. *Chimie et Industrie*, T. 8, p. 177, 1922.

(2) C. Matignon. L'état actuel de l'industrie des matières azotées synthétiques aux Etats-Unis. *Chimie et Industrie*, T. 13, p. 845, 1925.

Moscisky, qui déjà avant la guerre s'occupait de la synthèse de l'acide cyanhydrique par le passage dans une flamme électrique d'un mélange d'azote et de vapeurs de carbure d'hydrogène, a repris depuis cette réaction et installé, dans la région pétrolifère de Galicie, une usine d'essai sur laquelle, d'ailleurs, je manque de renseignements précis.

Ammoniaque synthétique

Le problème industriel de la synthèse de l'ammoniaque suivant la réaction de Haber, résolu par Bosch aux usines de la Société Badoise et appliqué sur une grande échelle par la Société allemande, a été étudié par ailleurs avec des modifications et des perfectionnements plus ou moins importants.

Cette question est aujourd'hui sortie de la période des tâtonnements et des discussions et les différents procédés de synthèse de l'ammoniaque à partir de ses constituants azote et hydrogène, s'installent actuellement dans tous les pays intéressés au problème de la fixation de l'azote.

En France, l'usine de Toulouse et les usines annexées aux cokeries de nos houillères se construisent en ce moment avec un programme comportant une production de 300 tonnes d'ammoniaque par jour. En Italie, le programme actuel atteint et dépasse 150 tonnes. L'usine anglaise de Billingham, exploitée par la Société Brunner-Mond, se propose d'atteindre une production annuelle de 50.000 tonnes d'azote fixé.

Les méthodes de synthèse de l'ammoniaque s'étendent chaque jour davantage : la Russie, les États-Unis, l'Espagne, la Belgique, le Japon, la Tchécoslovaquie, la Pologne, tous ces pays fabriquent ou vont fabriquer de l'ammoniaque synthétique, par l'un des trois procédés concurrents du procédé allemand, les procédés Claude, Casale et Fauser.

Quoi qu'il en soit, il ne semble pas douteux aujourd'hui que l'avantage des hautes pressions ne soit plus discuté et que les idées émises par Georges Claude triomphent sur toute la ligne. Aux États-Unis, le laboratoire d'État consacré aux problèmes de la fixation de l'azote, expérimente même, à l'heure actuelle, des appareils fonctionnant sous des pressions allant de 1500 à 2000 atmosphères. Toutes les usines Claude travaillent avec une pression de 900 kilogs, celles de Casale avec des pressions qui atteignent et dépassent 700 kilogs.

Avec des usines hydrauliques fournissant l'énergie à bon marché, comme celles de la Norvège, il est possible de préparer l'hydrogène, matière première la plus coûteuse, en décomposant l'eau par l'électrolyse; cette solution est particulièrement intéressante quand on peut appliquer l'oxygène complémentaire à la synthèse de l'acide nitrique.

Là encore, l'utilisation des énergies électriques discontinues et inconstantes permettra, sans doute, d'apporter, avec une distribution d'énergie méthodiquement répartie dans toute une nation, une solution possible à la préparation électrolytique de l'hydrogène, l'emploi de gazomètres rendant possible une marche continue de la fabrication synthétique avec une préparation discontinue d'hydrogène. Bien entendu, un tel accouplement ne sera pratiquement possible qu'avec un nombre minimum d'heures de travail à l'électrolyse.

L'un des plus économiques, parmi les modes d'obtention de l'hydrogène, paraît être son extraction des gaz de fours à coke. En utilisant les documents expérimentaux fournis par la marche régulière de l'usine Claude aux mines de Béthune, j'ai montré que l'emploi de la moitié des gaz fournis par une cokerie pour la synthèse de l'ammoniaque, permet d'obtenir une quantité d'ammoniaque dix fois plus grande que celle qui est récupérée pendant la distillation du charbon. Si l'on tient compte de la production mondiale en sulfate d'ammoniaque, environ 1.500.000 tonnes, que l'on admette une production de 250.000 tonnes par les usines à gaz, il en reste 1.250.000 provenant des cokeries.

On prévoit ainsi que la mise en œuvre de la moitié de tous les gaz de fours à coke fournirait environ 12.500.000 tonnes de sulfate par an et une quantité double avec emploi de tous les gaz, ce qui ne serait pas impossible, si l'on brûlait sous les cornues les gaz résiduaires après

élimination de l'hydrogène. Evidemment ces chiffres représentent une limite maximum qui ne sera jamais atteinte, étant donné que les gaz des fours à coke sont déjà utilisés comme gaz d'éclairage dans certaines villes allemandes et américaines.

Quoi qu'il en soit, on entrevoit dans l'usage des gaz de fours à coke, une matière première importante pour la production d'engrais azotés susceptibles de couvrir une fraction importante de l'agriculture mondiale.

En France, les principales sociétés houillères produiront, après réalisation complète de leur programme, une quantité d'ammoniaque correspondant à 250.000 tonnes de sulfate, alors que les fours à coke avaient donné, en 1913, comme sulfate récupéré 37.500 tonnes ; on voit d'après cela que les usines Claude ou Casale vont mettre en œuvre la plus grande partie des gaz de fours à coke français.

Conclusions

La science a donc apporté une première solution au problème de la fixation de l'azote ; l'industrie est à même de fournir à l'agriculture mondiale tout l'azote dont elle peut avoir besoin et cela à un prix comparable à celui du nitrate de soude naturel. Peu importe la puissance résiduelle de ces gisements chiliens, l'humanité peut croître et se multiplier, elle est maintenant assurée de ne pas mourir de faim par suite d'un manque d'engrais azoté et d'une diminution dans le tonnage des matières alimentaires mises à sa disposition. Au contraire, les usines d'azote, avant peu, fourniront des quantités d'azote qui permettront d'augmenter, d'une façon notable, la dose d'engrais azoté par hectare et, par suite, d'assurer au sol un rendement plus élevé.

Ce n'est là toutefois qu'une solution imparfaite du problème. Pour que la chimie résolve vraiment le problème de la vie à bon marché, il convient non seulement qu'elle soit à même de fournir une quantité d'engrais capable de satisfaire à tous les *desiderata* de l'agriculture, mais encore et surtout, qu'elle dispose de procédés produisant les composés azotés à un prix inférieur aux prix de vente actuels. Plus les prix seront abaissés et plus seront abaissés les prix de revient des matières alimentaires végétales aussi bien que ceux des matières alimentaires d'origine animale qui dépendent nécessairement des premiers.

Telle est la deuxième phase du problème qui reste à résoudre. Il est d'une importance humanitaire beaucoup trop grande pour ne pas convier les chimistes de tous les pays à apporter leur collaboration à la recherche de cette solution.

Et tout d'abord, dans l'état actuel de nos connaissances, pouvons-nous prévoir qu'il soit certainement possible à la chimie d'apporter une semblable solution? Une étude physicochimique de la réaction nous apprend qu'il sera possible de combiner l'azote et l'hydrogène à des températures voisines de la température ordinaire et sous la pression atmosphérique avec un fort rendement à la transformation. Il faudra pour cela trouver un catalyseur suffisamment délicat. Nous avons déjà, M. Fréjacque et moi, réussi à combiner à la température ordinaire l'azote et l'hydrogène, avec une vitesse très faible, il est vrai.

Il sera possible également de réaliser, avec l'azote, d'autres combinaisons imprévues jusqu'ici et avec lesquelles nous sommes actuellement occupés.

Les théories chimiques nous permettent d'entrevoir d'autres modes de synthèse. Jusqu'ici on n'a pas cherché à faire entrer l'azote en combinaison directement avec des molécules organiques : il semble qu'il y ait en suivant cette idée, beaucoup de réactions à envisager et à étudier.

Ce n'est pas tout. Les théories actuelles du mécanisme de la digestion, établies par Abderhalden et ses élèves, ont montré d'une façon fort nette que les albuminoïdes se dédoublaient en acides aminés avant d'être absorbés par les parois de l'intestin ; il sera donc possible quelque jour de fournir à certains animaux au moins une fraction de leur ration azotée sous forme d'acides aminés ; on s'apercevra alors qu'il est inutile pour obtenir des aliments azotés

d'origine animale de passer exclusivement par l'intermédiaire des plantes. Des essais empiriques effectués autrefois par M. MUNTZ avaient déjà montré l'exactitude de ces vues.

Le problème de la synthèse se compliquera donc et devra conduire à l'obtention économique d'acides aminés directement assimilables. La solution d'un tel problème est une question de temps et il n'est pas douteux que cette solution sera obtenue dans un avenir plus ou moins éloigné.

INTERVENTION DE M. KAI WARMING

DÉLÉGUÉ DU DANSKE KEMISKE FORENINGERS FAELLESRAAD FOR INTERNATIONALT SAMARBEJDE.

VALEUR COMPARATIVE DES DIFFÉRENTS ENGRAIS D'AZOTE ET BASE ÉCONOMIQUE DES FABRIQUES D'ENGRAIS D'AZOTE SYNTHÉTIQUE

En Danemark, la question s'est également présentée de savoir s'il y avait quelque intérêt à créer une industrie nationale de l'azote. J'ai pris part à cette discussion, et je me permets de vous communiquer quelques résultats de l'étude de cette question que j'ai faite avec M. l'ingénieur A. UTKOW. Depuis 1897, on fait au Danemark des essais de culture comparatifs en très grand nombre. Ces essais ont pour but d'examiner successivement tous les facteurs de vie de toutes les céréales cultivées en Danemark. Les essais sont contrôlés par des conseillers d'agriculture des sociétés coopératives et de l'État, et les résultats obtenus sont publiés tous les ans dans des rapports volumineux et très complets. Ainsi on a recueilli, au Danemark, une documentation basée sur des essais nombreux exécutés dans le but exclusif de trouver la vérité impartiale. Ces résultats sont accessibles à tous nos cultivateurs qui tous en profitent pour le plus grand profit du pays.

Le tableau No. 1 *donne le plan des essais comparatifs des engrais d'azote* 1924.

a) Engrais de fond : 54 kg. P^2O^2 74 kg. K^2O par hectare.
b) Engrais de fond : Nitrate de Soude du Chili (15,41 % Az).
c) — — — : Sulfate d'ammoniaque (20,87 % Az).
d) — — — : Sulfate-Nitrate d'ammoniaque (26,23 % Az).
e) — — — : Cyanamide de calcium (17,50 % Az).

Quantités d'azote : raves et pommes de terre 60 kg. par ha.

Quantités d'azote : autres moissons, 30 kg. par ha.

	50 m.				
	a	b	c	d	e
	d	e	a	b	c
50 m.	b	c	d	e	a
	e	a	b	c	d
	c	d	e	a	b

Chaque essai est exécuté par un cultivateur qui s'est déclaré prêt à le faire sur son champ. L'essai est fait et contrôlé par le conseiller d'agriculture suivant le plan fixé, indiqué sur le tableau.

Le terrain de l'essai : 50 m. sur 50 m., est divisé en 25 lots de 100 mètres carré dont chaque lot constitue un petit essai. Aussi on obtient cinq résultats de chaque combinaison, a, b, c, d et e, dont la moyenne donne le résultat définitif.

Par ce moyen les chances d'erreur sont réduites à un minimum.

Tableau 2.

	NOMBRE d'essais	SULFATE d'Ammoniaque		NITRATE d'Ammoniaque		CYANAMIDE de Calcium		NITRATE de Chaux
		grain	paille	grain	paille	grain	paille	
Blé	4	68	78	78	68	59	33	
Seigle	4	93	92	103	81	57	51	
Froment	14	79	82	81	74	60	57	
Avoine	6	100	92	80	97	66	61	
Raves barrées	10	62		62		39		
Choux raves	19	89		87		67		
Betterave sucrière	5	56		61		56		
Pommes de terre	8	109		105		70		
Herbes (2 moissons)	9	93		111		47		
	79							
Nombre des essais précédents années 1914-1918	76	73		63		114		126

La valeur du nitrate de soude du Chili = 100.

Le *tableau* 2 donne les résultats des essais de 1924, ainsi que le nombre des essais traitant les mêmes questions, exécutés en 1914-18.

La valeur comparative de l'azote des engrais examinés résultant de ces essais est la suivante :

Nitrate de soude du Chili	100
Nitrate de chaux de Norvège	100
Sulfate d'ammoniaque de houille et synthétique	85
Cyanamide de calcium	67

Il faut remarquer que ces chiffres sont trouvés en Danemark, et il est possible que la valeur de l'azote d'un certain engrais varie suivant les conditions du climat.

Tableau N° 3.

Engrais d'azote		Le kilo d'azote Prix en centime or 1908-14	1925	Prix à prévoir	Valeur de l'azote
Nitrate du Chili	Prix de revient, usine sans sac	60			
	Concession et taxes au Chili	50			
	Prix f. o. b. Chili	116			
	Prix moyen c. i. f. Port danois	150	200	75	100
	Prix minimal c. i f. Port danois	110			
Nitrate de chaux	Prix de revient, usine norvég.	83			
	Prix c. i. f. Port danois	166	199	75	100
Ammoniaque de gaz de houille	Prix solution impure 1,5 % NH^3	37			
	Prix de revient sulfate d'ammon.	85-110			
	Prix c. i. f. Port danois	140	157	64	85
Ammoniaque synthétique	Prix de solution à 20 % NH^3 Oppau 1914	74			
	Prix de revient. Sulfate d'ammon. Oppau 1914	119			
	Prix c. i. f. Port danois	140	157	64	85
Cyanamide de calcium	Prix de revient, usine	81			
	Prix c. i. f. Port danois	130	138	50	67

Mais on peut quand même supposer que ces chiffres sont vrais pour les pays de climat semblable. En effet, les prix du kilogramme d'azote dans les différents engrais se sont sensiblement établis proportionnels aux dites valeurs.

La question est celle-ci : quels sont les prix de revient des différents engrais azotés, et quels sont les prix à prévoir en cas de concurrence ?

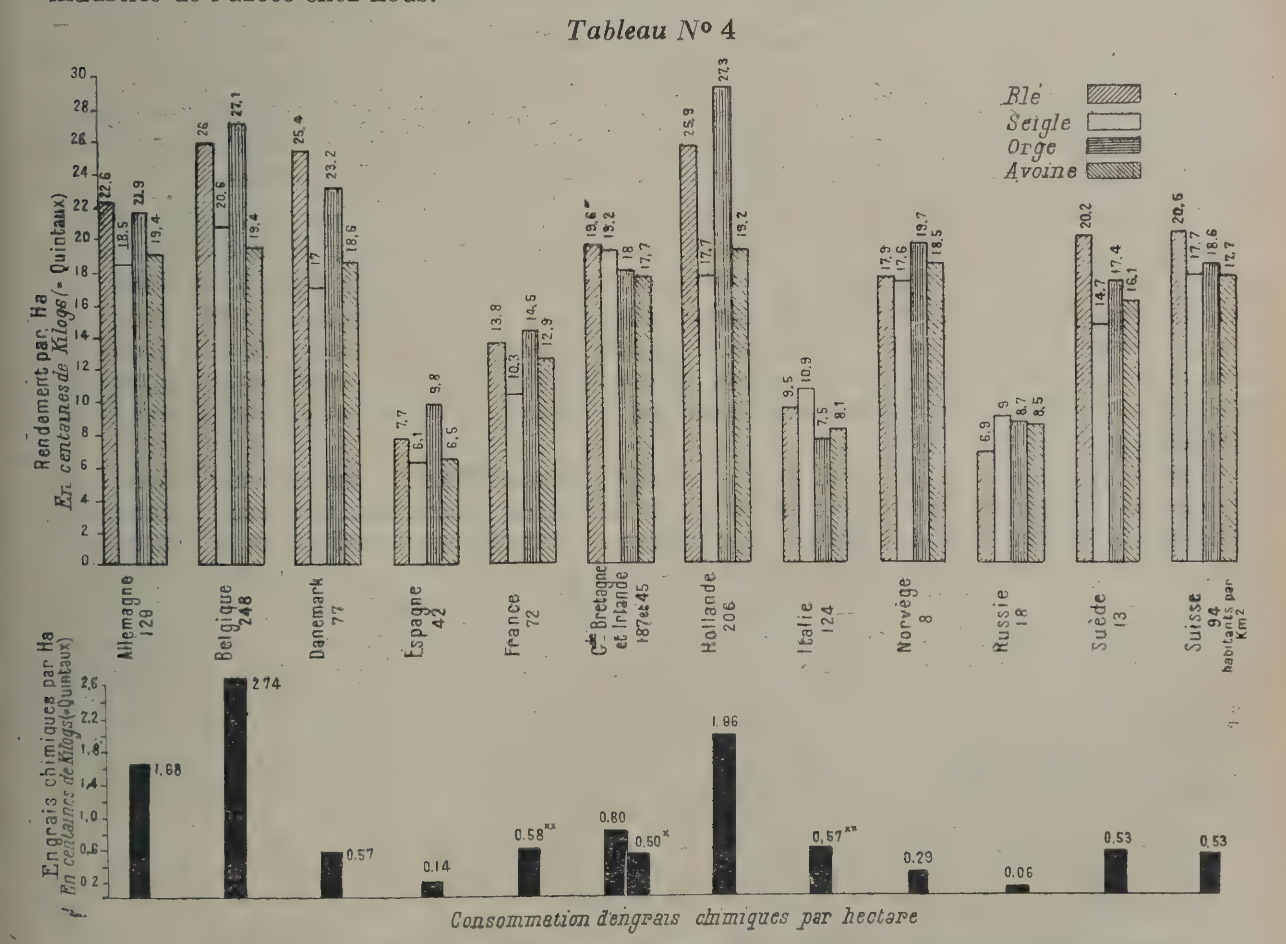
Le *tableau* 3 donne des chiffres approximatifs des prix d'avant-guerre, des prix actuels et des prix à prévoir du kilogramme d'azote en centimes or français.

Le prix du nitrate du Chili est remarquable par la hauteur des taxes et concessions imposées par le gouvernement chilien. Environ 43 % du prix f. o. b. Chili d'avant-guerre revenait au Gouvernement. Le fait est remarquable, et, je crois, sans pareil dans l'industrie du monde entier. Le jour où les autres habitants du Chili cesseront de vivre de l'industrie du nitrate, le prix du nitrate pourra descendre considérablement. On peut prévoir également des méthodes de production plus rationnelles dans les nitratières, de sorte que l'on peut prévoir un prix de concurrence de 75 ct. le kilogramme d'azote dans le nitrate du Chili.

Il s'ensuivra une baisse de prix des autres engrais d'azote. La seule industrie concurrente qui, à mon avis, sera capable de suivre le nitrate du Chili sera celle de l'ammoniaque du gaz de houille. Ainsi les usines d'azote synthétique doivent être établies dans d'autres buts que celui de fabriquer l'azote à bon marché, tels que des buts militaires, l'utilisation de la force hydraulique, le gaz naturel ou quelque autre force disponible à bas prix.

Ces conditions n'existent pas dans mon pays, aussi a-t-on abandonné l'idée de créer une industrie de l'azote chez nous.

Tableau N° 4



(*Tableau communiqué par l'Institut International d'Agriculture à Rome. Rapport sur l'Année 1912.*)

En Roumanie, l'emploi de l'engrais chimique, en général, est très peu répandu. A cette occasion, je me permets de vous montrer un tableau (nº 4) élaboré par l'Institut International d'Agriculture de Rome sur la consommation d'engrais chimiques et le rendement des récoltes par hectare, observations faites en 1912 dans quelques pays de l'Europe. J'ai noté dans ce tableau, sous les noms des pays, le nombre d'habitants par hectare.

Le tableau montre d'une façon très nette, la proportion existante entre l'emploi des engrais et le rendement des récoltes.

Les pays qui ont la plus grande consommation d'engrais chimiques, la Belgique, la Hollande et l'Allemagne, ont les rendements par hectare les plus élevés. Le Danemark a des rendements de récolte à peu près de la même grandeur que les trois premiers pays, avec une consommation d'engrais chimique moins élevée, mais ceci s'explique par le fait qu'en Danemark l'élevage du bétail et du porc est intense, ce qui donne des quantités considérables de fumier naturel.

Caton a dit aux agriculteurs romains : Fumez, labourez vos terres. Nous y ajouterons : Employez l'engrais chimique.

INTERVENTION COMPLÉMENTAIRE DE M. BURBAN

délégué du Comité National Chilien.

Je suis de l'avis des orateurs précédents en ce qui concerne l'emploi pratique des engrais azotés. Cependant, en Roumanie, le fait que les blés versent, n'implique pas l'inopportunité d'emploi des engrais complémentaires, mais la nécessité de les mieux équilibrer.

Il faut employer beaucoup d'engrais phosphatés et surtout du superphosphate, partout où se produit la verse, nettoyer les terres et l'on obtiendra avec les engrais azotés, des rendements très élevés pouvant aller jusqu'à 30-35 et même 40 quintaux de grain à l'hectare.

Je suis obligé maintenant de répondre aux considérations exprimées par M. Matignon sur le nitrate du Chili. A cette conférence a été posé le problème de l'azote. Or, tout problème comporte une hypothèse, une solution et, en dernier lieu seulement, une discussion ; tandis qu'ici je me rends compte qu'on ne respecte pas les données et que l'on discute de questions qui n'ont pas encore été résolues.

M. Matignon ne fait pas de différences entre les divers azotes ; les agriculteurs en font une, et en voulant systématiquement réduire à cent années, au maximum, la durée probable des gisements du Chili, je me demande — et je m'excuse de faire une supposition de ce genre, mais elle est nécessaire — si, faute de pouvoir fabriquer de l'azote nitrique agricole, par la synthèse, M. Matignon ne souhaite pas la disparition d'autant plus rapide du nitrate chilien.

Je répète, contrairement aux affirmations de M. Matignon, que les résultats d'exploration des terrains nitratiers que j'ai donnés mardi, sont très sérieux et proviennent de l'expertise de Don J. Castillo, inspecteur général des Salitreras, expertise faite en 1923 et publiée entièrement, depuis, par la revue *Caliche*, de Mai 1924. Je me dispense de répéter ce que j'ai déjà dit, à savoir que cent millions de tonnes d'azote nitrique exprimé en Az, seront encore livrées au commerce sur une durée probable d'au moins trois cents ans.

INTERVENTION DE M. Paul STAEHELIN,

DÉLÉGUÉ DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE ROUMANIE.

Quelques Perspectives concernant le Procédé a la Cyanamide

Je peux communiquer quelques données sur l'état actuel de l'industrie de la cyanamide en Tchécoslovaquie, en France, en Italie et en Allemagne :

En Tchécoslovaquie existent les grandes usines de cyanamide de Falkenau construites par la Société chimique d'Aussig. Les usines n'ont pas travaillé pendant les dernières années. Par suite de l'intervention et de l'appui du gouvernement, ces usines sont en train d'être mises au point et elles auront atteint en peu de temps une importante production.

On sait qu'en France la plus grande partie, la presque totalité de l'azote a été fournie pendant la guerre par les usines de cyanamide. Une grande partie de ces usines travaillent pour les besoins de la paix et l'on tient à ce que toutes les usines soient en état de pouvoir travailler à tout moment à leur puissance maximum qui est estimée à 150.000 tonnes.

Les usines de cyanamide de Montecatini, en Italie, ont produit, en 1924, environ 60.000 t. de cyanamide. Nous apprenons que cette société est en train de porter sa production à la quantité importante de 120.000 tonnes par an.

Enfin, l'Allemagne reste toujours le plus grand producteur et consommateur de cyanamide avec une consommation de 350.000 tonnes en 1924, correspondant à la capacité de 10 usines de Diciosanmartin ou plus que le double de la puissance maximum de toutes les usines françaises. Leurs usines se développent continuellement en augmentant considérablement leur production afin de couvrir les besoins intenses de son agriculture.

On voit donc que l'essor pris, pendant la guerre, par cette industrie, continue également pour les besoins de la paix, d'autant plus qu'il y a encore des possibilités pour perfectionner le procédé à la cyanamide.

Quelles sont maintenant les perspectives concernant le développement du procédé à la cynamide ?

La réaction est indiquée par :

$$CaC^2 + N^2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} CaCN^2 + C + 78 \text{ grandes calories.}$$

La réaction se fait dans le sens de la flèche (1) à la température de 700-800°, en utilisant le chlorure de calcium comme catalyseur, à 900° avec catalyseur de fluorure de calcium et à 1000-1100° sans catalyseur. A 1200° commence alors la décomposition de la cyanamide déjà formée, donc suivant la réaction dans le sens de la flèche (2). Le produit final est un mélange physique de cyanamide de calcium et de carbone à l'état graphitique, avec une teneur théorique de 30,4 % N. Si nous avions la possibilité de séparer le graphite de la cyanamide, nous obtiendrions alors la cyanamide de calcium pure avec une teneur de presque 35 % N.

La teneur moyenne annuelle en azote contenue dans la cyanamide industrielle dans la plupart des usines est aujourd'hui d'environ 18-19 % N, et dans quelques cas particuliers de 20-21 %, donc très inférieure par rapport à la teneur théorique de 30 %. La faible teneur en azote obtenue dans la pratique est explicable par les deux causes suivantes. Suivant les normes internationales pour le commerce du carbure de calcium, on demande pour 1 kilog de carbure, un rendement de 290-300 litres d'acétylène ce qui correspond à un carbure de 84,5 % CaC^2 (pour 295 litres C^2H^2). Si nous négligeons d'aborder dans notre calcul les pertes en humidité, nous obtenons alors pour un carbure du commerce 84,6 % CaC^2, une cyanamide de 27 % N.

Le carbure pur à 100 % a un rendement en acétylène de 348,7 (0°,760) litres, tandis que, comme je l'ai déjà dit, le carbure du commerce donne 300 litres. Les importantes usines norvégiennes de Hafslund ont livré, déjà avant la guerre, un carbure de meilleure qualité avec un rendement de 320 à 330 litres d'acétylène, de sorte qu'aujourd'hui, en utilisant les derniers

progrès réalisés aux fours électriques et principalement le procédé à électrode continue de Soederberg, il n'y a aucune difficulté à produire un carbure d'un rendement de 330 litres en moyenne. Pour un carbure de cette qualité, c'est-à-dire avec 94,5 % CaC^2, nous obtenons déjà une teneur théorique de 29 % N.

Les pertes qui sont à considérer proviennent, en première ligne, de la teneur en chaux du carbure de commerce, qui se transforme en $Ca(OH)^2$.

Pendant la formation de cyanamide à haute température, il se produit une réaction secondaire :

$$Ca(OH)^2 + CaC^2 = 2\,CaO = C^2H^2.$$

Si nous prenons par exemple un carbure du commerce de la composition suivante : 84,6 % CaC^2, 10,7 % $Ca(OH)^2$ et 4,7 % de résidus, ces 10,7 % de $Ca(OH)^2$ décomposent 9,25 parties de carbure, de sorte il ne reste disponibles que 84,6 — 9,25 = 75,35 parties de $Ca\,C^2$ qui ne peuvent former une cyanamide que de 25,5 % N. Cette perte exprimée en azote représente déjà 1,5 %. D'autres pertes se produisent en pulvérisant le carbure, pendant la réaction d'azotation, pendant le refroidissement de la cyanamide formée et pendant l'emmagasinage : pertes qui représentent 3-4 % N, de sorte que nous devons obtenir aujourd'hui, avec un carbure du commerce normal, une cyanamide de 27 — 5 = 22 % N.

A diverses époques, à l'usine Nitrogen, de Diciosanmartin, ces pertes ont été sensiblement réduites, atteignant une teneur moyenne de 24 % N par wagon de 10 tonnes. Dans la même mesure que la teneur en carbure augmente, celle en chaux diminue. Un carbure riche donne donc à l'azotation deux avantages : il produit d'une part, une cyanamide d'une teneur élevée en azote, d'autre part, par suite de la faible teneur en chaux, les pertes par décomposition sont diminuées.

Un progrès extraordinaire serait réalisé si l'on pouvait réaliser la proposition faite, il y a déjà plusieurs années, de refroidir directement le carbure sortant liquide du four électrique à la température nécessaire à la formation de la cyanamide et de le transformer, dans une atmosphère d'azote, directement en cyanamide. Les difficultés techniques sont encore si grandes que la réalisation industrielle de cette idée me paraît encore assez lointaine.

J'ai fait remarquer, plus haut, que nous devons essayer de séparer la cyanamide de ces corps étrangers afin d'obtenir un produit riche en azote. Une pareille valorisation est obtenue en transformant la cyanamide de calcium en cyanamide libre, et ensuite en urée. J'ai eu l'occasion d'assister à des expériences faites dans cette voie suivant les brevets d'IMMENDORF et KAPPEN. Après des résultats très satisfaisants en laboratoire, ont suivi des essais industriels qui ont dû être interrompus par suite de circonstances défavorables. Le procédé d'IMMENDORF et KAPPEN est basé sur deux actions utilisant certains catalyseurs :

$$Ca\,CN + H^2O + CO^2 = CaCO^2 + CNNH^2 \quad \text{(I)}$$
$$CNNH^2 + H^2O = CO(NH^2)^2 \quad \text{(II)}$$

On obtient ainsi une urée de 40-42 %N par rapport à la teneur théorique de 43 % N.

Ce procédé n'a pas encore été appliqué industriellement, tandis que dans des usines françaises et suisses, les propositions de Gall ont pu être réalisées à grande échelle. On produit d'abord une urée sulfatée qui, dans une solution concentrée d'acide sulfurique, sert à la fabrication de superphosphates. Comme produit final, nous obtenons alors un engrais double contenant 11 % d'azote sous forme d'urée et 11 % d'acide phosphorique soluble. Cet engrais est connu sur le marché sous le nom de phosphazote.

Pour terminer, permettez-moi de mettre encore en relief l'état actuel du procédé à l'ammoniaque par rapport à celui de la cyanamide. Supposons que les deux procédés soient personnifiés pour un festival à l'occasion d'un congrès de l'azote, je proposerais alors que le procédé à l'ammoniaque synthétique fût représenté par une jeune dame, admirée de tout le monde, mais quelquefois très capricieuse, et peu traitable, celui à la cyanamide par un homme d'âge mûr, plein de force et de sûreté.

INTERVENTION DE M. A. ZAHARIA
Président de la Société Chimique de Roumanie

On a affirmé qu'en Roumanie on n'emploie aucune espèce d'engrais et que, de ce fait, les récoltes sont faibles. En réalité, la question ne se présente pas sous cet aspect.

On ne peut pas soutenir que toute la terre cultivée en Roumanie ait besoin d'engrais. Dans l'ancien royaume, il y a des régions, par exemple celles des « tchernoziomes », située entre le Pruth et le Séreth, où le sol est très riche en substances nutritives, la couche végétale ayant parfois une épaisseur qui dépasse un mètre. Dans ces régions-là, les cultivateurs préfèrent brûler le fumier plutôt que de le répandre sur leurs terres.

Dans cet ordre d'idées, je connais, personnellement, un cas où tout le fumier provenant des animaux nourris avec les drèches d'une fabrique d'alcool, n'était pas employé comme engrais. Le cultivateur qui refusait d'employer ce fumier affirmait que le blé « verse » toutes les fois que l'on s'en sert et que ce phénomène n'est pas dû, ainsi qu'on l'a soutenu dans cette conférence, au manque d'acide phosphorique.

Il y a pourtant des régions, par exemple dans l'ouest de l'Olténie, où le sol est déjà épuisé en partie et a besoin d'un apport d'engrais.

En Ardeal, on utilise des engrais, mais leur emploi n'a pas atteint une grande extension.

En Bessarabie, par contre, on n'utilise pas d'engrais car, dans certaines régions, le sol (« tchernoziome ») est encore très riche ; en plus de cela, le paysan n'y est pas habitué.

Jusqu'à présent, en Roumanie, on n'a pas employé les engrais sur une très grande échelle, parce qu'on a fait de l'agriculture extensive en laissant toujours une partie de la terre en jachère.

Par suite de la transformation radicale, survenue après la guerre, transformation causée par la suppression presque totale de la grande propriété partagée entre les paysans, la manière de cultiver la terre va se modifier elle aussi. Les paysans seront obligés de faire de l'agriculture intensive et vont employer des engrais, sans lesquels un tel mode de culture serait impossible.

En Roumanie, les récoltes ne sont pas, d'une manière générale, fonction des engrais employés, mais surtout de la quantité d'eau qui tombe chaque année, ce dernier facteur faisant varier la production par hectare entre 1/2 et 20 Hl., parfois même au delà de ce chiffre.

Cette incertitude des récoltes a, sans doute, été un obstacle à l'emploi intensif des engrais et elle le sera toujours, si l'on ne trouve pas les moyens capables de rendre les récoltes moins dépendantes de la quantité d'eau qui tombe pendant la période de végétation.

CONCLUSION DE LA DISCUSSION
par le Rapporteur M. Giordani.

Avant de répondre aux divers orateurs qui se sont succédé, et en particulier au représentant des intérêts chiliens, je dois répéter la déclaration que j'ai faite de vive voix en exposant mon rapport. En me désignant, le Conseil National de Chimie d'Italie a voulu confier l'étude d'une question, si chargée d'intérêts de toute espèce, à quelqu'un qui soit « au-dessus de la mêlée ». Il en est résulté naturellement que le rapporteur n'était pas spécialement versé dans la question ; j'ai cependant la prétention d'avoir été consciencieux et impartial.

Je ne serais pas surpris que plusieurs de mes données fussent, par la suite, sujettes à correction ; je prétends toutefois m'être appuyé sur une documentation sérieuse, du moins pour quelqu'un qui désire se convaincre soi-même.

J'examinerai en premier lieu ce qu'a dit M. Burban. Il tendait à faire croire que l'azote de synthèse n'a pas grande importance pour l'agriculture, prétendant que ce procédé ne permet pas d'obtenir de l'azote nitrique à bon marché, et que seule cette dernière forme d'azote présente un réel intérêt pour l'agriculture.

Or, les statistiques commerciales récentes indiquent que l'azote nitrique des mélanges, si décriés, de sels d'ammoniaque et de nitrates, obtenus par synthèse, a fait sentir, de l'Allemagne, les effets de sa concurrence jusque sur les marchés américains ; quiconque a visité les

usines de synthèse les plus modernes, sait que l'oxydation de l'ammoniaque est réalisée actuellement avec l'espoir légitime de faire encore mieux et davantage.

Si nous admettions le point de vue d'après lequel seul l'azote nitrique commercial est celui du nitrate du Chili, il resterait à expliquer ce fait que, l'an dernier, sur 1.250.000 tonnes d'azote produit et employé (et il n'est pas question ici des stocks de guerre), 375.000 tonnes seulement furent fournies par le nitrate du Chili ; en d'autres termes, l'agriculture aurait consommé pour les trois quarts d'azote non nitrique.

M. BURBAN a essayé ensuite de faire revivre les vieux arguments — maintes fois reproduits dans les brochures de propagande — sur la prétendue supériorité du nitrate du Chili, comparé aux produits « purs et nus » de la synthèse. En ces derniers temps, nous avons vu célébrer dans un certain journal technique les vertus radio-actives du nitrate du Chili, et il est vraisemblable que des affirmations de ce genre iront en se multipliant ; mais je pense que ce sont là des arguments qu'il n'y a pas lieu de présenter, sous une forme aussi peu scientifique, à une assemblée comme la nôtre.

En un certain endroit de sa critique, M. BURBAN voudrait faire croire que « les difficultés d'extension actuelles de l'industrie chilienne obligent les agriculteurs à recourir à l'azote ammoniacal de synthèse ». Autrement dit, il prétend que le succès des produits synthétiques est purement transitoire, étant dû à certaines difficultés passagères rencontrées par les usines chiliennes. Cependant, dès son origine, l'industrie chilienne s'est toujours trouvée à même de répondre aux demandes croissantes qui lui étaient adressées ; et il est pour le moins étrange qu'elle ait cessé de pouvoir faire face à ces exigences précisément au moment le plus critique. Mais, en admettant même qu'il en fût ainsi, il resterait à expliquer pourquoi, pendant tant d'années précédentes à la synthèse, les engrais au sulfate d'ammoniaque sous-produit ont rencontré un tel succès sur le marché.

En ce qui concerne le prix de revient des installations, le représentant du Chili se contente de quelques affirmations de caractère général, sans discuter les chiffres fournis par moi, et que j'aimerais beaucoup voir examinés par une personne connaissant le problème de près. Les chiffres dont je me suis servi sont ceux du Comité anglais ; ils se présentent comme suit :

Acquisition des terrains à nitrates.	Livres sterling	5.20
Installations fixes, produits et machines.	—	4.26
— mobiles (locomotives, wagons, etc.)	—	1.04
Eau et voie ferrée.	—	1.04
Frais relatifs au service pour le transport	—	1.46
	Livres sterling	13.00

Je le répète, je n'entends pas insister sur des données dont je n'ai pas pris connaissance directement ; je suis seulement surpris de ne pas leur en voir opposer d'autres. Chacun pourrait ajouter la mention du chiffre qu'en ces derniers temps on a cité, à propos du procédé GUGGENHEIM, à savoir 4 dollars par tonne annuelle de caliche traitée, pour le seul outillage fixe. Si l'on veut traiter des matières premières à 11 %, on arrive à une valeur d'environ 40 dollars par tonne de nitre produite, même sans discuter le chiffre du rendement, donné comme atteignant 95 %.

Je n'avais donc pas tort d'affirmer que, en dépit de la simplicité des opérations, le prix de revient de l'installation est très important, même pour l'industrie chilienne.

Un autre motif de relèvement a été l'évaluation des réserves certaines. J'ai indiqué le chiffre de 245.300.000 tonnes, et M. BURBAN parle de 290 millions de tonnes, dont 45 déjà extraits. On ne saurait être mieux d'accord. Même j'ai été plus optimiste en admettant comme exacte une évaluation — encore hypothétique actuellement — de 250 autres millions de tonnes.

Les Anciens avaient coutume de dire que l'avenir repose sur les genoux de JUPITER. Personne ne défend à M. BURBAN de faire toutes les hypothèses qu'il lui plaît sur les gisements encore inexplorés, de même que personne ne me défend de ne pas les admettre, jusqu'à ce qu'elles aient été confirmées par les faits.

Enfin, le représentant du Chili, qui veut à toute force s'engager dans des polémiques, pré-

tend m'attribuer une connaissance très sommaire de l'industrie chilienne et de ses progrès ; mais ici encore, il ne s'aperçoit pas qu'il est dans l'erreur. Des prémisses, j'ai tiré une seule conclusion, à savoir que l'industrie synthétique n'a pas lieu de craindre une guerre commerciale de la part des anciens maîtres du marché, ni du point de vue de la quantité de la production, ni de celui de la possibilité de réduire les prix.

Par là, j'ai évidemment admis implicitement que — dans l'état de nos connaissances — l'industrie pouvait être considérée comme étant parvenue à un degré de progrès tel qu'il n'y avait plus lieu de s'attendre à de fortes réductions de prix, grâce à des perfectionnements ultérieurs. Faute d'espace, je n'ai pu entrer dans des détails sur ce point.

Après ce qui précède, je serais curieux de savoir quelle partie de mon exposé a pu justifier l'intervention impétueuse de M. Burban. Ayant relu attentivement mon manuscrit, je n'y trouve qu'une seule affirmation qui ait pu lui déplaire, à savoir, la comparaison que j'ai établie entre les dépenses de propagande du consortium allemand et celles de la « Producers Association » du Chili. Eh bien, je fais amende honorable : je reconnais que le Chili a fait ici une propagande étendue et ardente, quoique en oubliant ce conseil populaire « ... et surtout, pas trop de zèle ! ». Cet excès de zèle voudrait me faire dire ce que je n'ai jamais rêvé.

Tout le monde a suivi avec le plus vif intérêt l'exposé de M. André Claude, qui décrit, avec plus de détails, le procédé fondamental de traitement dont j'ai parlé brièvement. Les chiffres fournis par lui ne se trouvent pas en contradiction avec les miens.

J'ai reconnu — et nul ne pourrait faire autrement — le mérite éminent de Georges Claude qui a, le premier, réalisé la méthode des hyperpressions, en poussant à ses conséquences extrêmes l'application du principe de l'équilibre mobile. J'ai seulement fait quelques réserves sur les avantages qu'il retire, dans la pratique, de l'emploi d'une série de catalyseurs successifs, au lieu de la circulation des gaz. De cette façon, en employant quatre tubes à catalyse, on perd l'avantage de la diminution de volume provenant de l'augmentation de la pression de travail. M. André Claude a reconnu que ceci est nécessaire pour éviter l'accumulation des impuretés dans les gaz, puisque le résidu gazeux est éloigné et ne rentre pas en cycle. L'inconvénient subsiste donc ; mais il est imputable aux gaz des fours à coke.

J'ai exprimé l'opinion que l'éminent technicien français — après avoir entrevu un horizon brillant — a peut-être eu le tort pratique d'aborder trop de problèmes à la fois, et c'est là, je pense, l'origine des principales difficultés qu'il a rencontrées avant d'arriver au succès.

D'autre part, il n'y a pas à se dissimuler qu'il sera particulièrement malaisé de réunir en un même endroit des conditions favorables d'exploitation pour des industries si disparates. Mes observations ne tendent pas à nier l'importance des sources de matière première que constituent les gaz de four à coke, mais bien à indiquer que, dans cette voie, on rencontre aussi des difficultés et des inconvénients.

Il n'est guère douteux qu'au voisinage des grandes usines de fours à coke, l'industrie de l'ammoniaque synthétique trouvera tôt ou tard un développement considérable. Mais les autres pays, tels que le mien, pauvres en combustibles, peuvent espérer tenir avantageusement leur rang, conquis au prix de si grands efforts.

Le prof. Matignon a voulu — avec la compétence qui le caractérise — parler des espoirs de progrès ultérieurs dans les divers domaines. Chargé de faire un rapport de caractère pratique, j'avais réduit cette partie au minimum. Sur un seul point, je ne suis pas d'accord avec l'illustre maître : l'utilisation des déchets d'énergie hydraulique, et cela pour diverses raisons fort claires, que j'ai exposées. Utiliser ces déchets implique, outre les autres inconvénients, une augmentation notable de la puissance installée, c'est-à-dire des dépenses pour les intérêts, l'amortissement, la manutention, etc.

Comme solution transitoire pour les usines déjà existantes et déjà amorties, l'emploi des déchets de l'énergie hydraulique peut être intéressant ; mais c'est là une solution de caractère peu définitif, si l'on réfléchit que la technique de l'utilisation de l'énergie électrique tend toujours avec plus de succès à obtenir des diagrammes d'emploi constant. Les ingé-

nieurs électriciens italiens en ont donné des démonstrations définitives, entre autres au cours de la « World Power Conference » de Londres.

Je ne sais pas exactement ce qui se passe ailleurs, mais je sais que chez nous, en Italie, le vieux rêve des électrochimistes, d'être en quelque sorte le volant de l'utilisation de l'énergie hydroélectrique, est aujourd'hui entièrement dissipé. Je dirai même que la recherche excessive d'énergie à bon marché, fondée sur les avantages de la demande constante, est cause que les producteurs nous considèrent un peu comme « les chiens dans une église ».

La documentation de l'ingénieur Warming est assurément intéressante au point de vue du Danemark, et elle constitue une justification de l'avortement de l'essor de l'industrie de l'azote atmosphérique dans ce pays.

Mais les chiffres n'ont pas une valeur absolue, étant donné que, comme je me suis efforcé de le démontrer, les conditions de la pratique économique varient notablement d'un cas à l'autre. D'autre part, elles sont trop schématiques pour permettre une discussion.

En ce qui regarde la valeur comparée des divers engrais, il est à peine nécessaire de faire remarquer qu'elle dépend essentiellement du climat et de la nature du sol. Et pour ce dernier, il suffit de faire une correction appropriée — ce qui, dans la plupart des cas, entraîne des frais négligeables — pour modifier notablement les positions relatives des différents produits.

Mais même si l'on admet ces chiffres, on voit bien que le sulfate d'ammoniaque synthétique se trouve, vis-à-vis du nitrate de sodium, dans le même rapport, au point de vue du prix aussi bien qu'au point de vue du pouvoir fertilisant ; c'est pourquoi il pourra parfaitement tenir son rang. D'autre part, dans le même domaine des nitrates, le « Norge Salpeter » a eu de tout temps un marché très étendu au Danemark. Les statistiques norvégiennes signalent qu'en 1922, on a exporté 157.000 tonnes de nitrate de calcium, dont 66.000 destinées à l'agriculture danoise. Ceci prouve à quel point les produits synthétiques — quoique non adaptés à une production interne — ont su, au Danemark, conquérir une place de tout premier ordre.

L'ingénieur Warming entrevoit, pour l'avenir, la possibilité de subsistance uniquement pour l'industrie chilienne et pour celle du sulfate d'ammoniaque sous-produit ; d'après lui, l'industrie synthétique doit viser d'autres buts que de fournir des produits à bon marché. Je me permets de voir en cette opinion une erreur de perspective, pour autant que l'ingénieur Warming cite, parmi les objectifs de l'industrie synthétique, l'utilisation des forces hydrauliques, des gaz naturels ou d'autres sources disponibles d'énergie à bon marché. Mais ce sont justement ces conditions — exceptionnelles pour le Danemark — qui constituent la base des industries existantes et de celles qui verront le jour.

On peut citer comme exemples les importants gisements de lignite exploités dans le cas des usines allemandes ; les gaz de fours à coke, en France ; l'énergie hydraulique en Italie et en Amérique, et ainsi de suite.

Du reste, aussi, l'industrie du sulfate d'ammoniaque sous-produit constitue un privilège des pays riches en houille.

Nous devons tous être reconnaissants au prof. Staehelin pour l'intéressant aperçu, avant la lettre, qu'il nous a donné de la visite que nous devons faire aux usines « Nitrogen », de Dicio-San-Martin. Mais je ne crois pas que les renseignements qu'il nous a fournis sur l'augmentation considérable de la production de la cyanamide calcique par la Società Italiana Montecatini, soient extrêmement exacts.

J'ai exposé les efforts merveilleux et tenaces que cet organisme est en train de faire, dans la direction de l'ammoniaque synthétique : la rapide multiplication de ces établissements démontre à quel point les dirigeants ont lieu de se féliciter de la voie choisie.

Je suis tout à fait d'accord avec le prof. Staehelin sur la personnification qu'il a faite des deux procédés industriels, et j'ajouterai que l'ammoniaque synthétique, qu'il a comparée à une jeune fille adulée, capricieuse et quelquefois d'un abord difficile, a devant elle — comme une belle jeune fille — tout un avenir de succès sans limites.

INSTITUT INTERNATIONAL D'ÉTALONS CHIMIQUES

BUREAU D'ÉTALONS PHYSICO-CHIMIQUES

RAPPORT SUR L'ACTIVITÉ DU BUREAU PENDANT L'EXERCICE 1924-1925

Présenté par M. J. TIMMERMANS, Professeur a l'Université de Bruxelles
Secrétaire du Bureau d'Étalons Physico-Chimiques

I. Organisation

L'année qui vient de s'écouler a été féconde pour l'œuvre entreprise par le Bureau d'étalons physico-chimiques. Par suite du transfert de la Faculté des sciences de l'Université de Bruxelles dans ses nouveaux locaux du Solbosch, nos services peuvent enfin disposer de l'espace nécessaire pour se développer librement. Une collaboration encore plus intime s'est établie entre l'Université et le Bureau : celui-ci possède son propre laboratoire, sa salle de collections et sa bibliothèque, mais il pourra, en outre, faire usage de l'outillage scientifique créé par l'Université pour l'étude de la thermométrie de précision, la calorimétrie, la réfractométrie, l'électrochimie, l'étude des hautes pressions, celle des gaz, etc.

II. Travaux

a) *Basses températures.*

La préparation en masse des étalons pour basses températures est actuellement presque complètement terminée ; nous possédons le toluène pur (préparé par hydrolyse de l'acide pur toluène-sulfonique), l'isopentane synthétique (préparé sur nos indications par la Maison Poulenc) ; l'oxyde d'amyle normal (T.F. = — 69°), préparé dans notre laboratoire pour remplacer le chloroforme (T.F. = — 63°) et l'acétate d'éthyle (T.F. = — 83°) trop instables au contact de l'air, ne s'est pas montré aussi maniable que nous l'espérions et de nouvelles recherches à ce sujet seront nécessaires. L'étude de ces trois repères nécessitera un nouveau séjour au laboratoire cryogène de Leyde et nous espérons mener à bien cette partie de notre tâche, au cours du mois de Juin de cette année.

D'autre part, le Congrès international du Froid, qui s'est tenu l'an dernier à Londres, et auquel nous avons présenté un rapport sur cette question à la demande de M. le prof. Kamerlingh Onnes, nous a fourni l'occasion de faire apprécier nos efforts par nos collègues anglais et d'entrer en relations avec le National Physical Laboratory de Teddington ; à la demande de M. le prof. Griffiths, cette institution a fait l'acquisition de notre série de repères.

De son côté, M. le prof. Keyes, du Massachusetts Institute of Technology de Boston, dont les repères aux basses températures sont en usage au Bureau of Standards de Washington, a bien voulu nous annoncer l'envoi d'une collection de ses échantillons, que nous sommes impatients d'étudier ; les nôtres étant déjà déposés au Bureau of Standards, il est à espérer que nous parviendrons, par des mesures comparatives, à mettre complètement d'accord nos deux échelles de températures ; le jour où pareille collaboration pourra être entreprise avec le Physikalisch-technisches Reichsanstalt de Charlottenburg, l'accord sera obtenu dans tous les pays concernant le choix de repères communs aux basses températures jusqu'à — 160°.

b) *Étalons thermochimiques.*

Nous avons abouti également dans cette voie ; des échantillons d'acide benzoïque fabriqué spécialement pour notre laboratoire par la Maison Poulenc, ont été remis à MM. Verkade,

de Rotterdam et Swietoslawski, de Varsovie, qui ont comparé la chaleur de combustion de notre produit à celle de l'acide du Bureau of Standards, choisi comme étalon international primaire ; ils l'ont trouvé pratiquement identique. M. le prof. Swarts, de son côté, a bien voulu nous faire connaître tous les détails de sa technique opératoire et nous espérons arriver, par comparaison des résultats obtenus dans ces divers laboratoires et dans celui que nous montons à l'Université de Bruxelles, à relier directement notre étalon secondaire à l'étalon primaire de Washington. Dans l'avenir, nous réserverons donc strictement les échantillons d'acide du Bureau of Standards aux laboratoires de recherches et nous fournirons aux laboratoires techniques notre étalon secondaire, que nous tenons à leur disposition, au prix de vingt francs les 20 grammes.

c) *Autres étalons.*

L'établissement d'une série d'étalons pour la viscosité, nous a amenés à entreprendre une étude critique expérimentale des conditions à réaliser pour faire des mesures exactes à l'aide du viscosimètre d'Ostwald ; ce travail, exécuté par M. Martin, assistant au Bureau des Étalons, a fourni des résultats très intéressants, et fait l'objet d'une communication parue dans le *Bulletin de la Société Chimique de Belgique* (t. 34, pp. 81 à 116, Février 1925). Nous tenons à la disposition de nos collègues, une série de quatre produits étalons, permettant d'assurer, à moins de 1 % près, la concordance des mesures de viscosité faites dans divers laboratoires (entre 250 et 2.000 unités C.G.S. 10-5).

Cette concordance nous paraît d'autant plus satisfaisante que les mesures faites à l'aide du viscosimètre d'Ostwald, sont couramment entachées d'erreurs pouvant atteindre 20 %.

Nous continuons l'étude d'autres étalons, notamment pour la réfractométrie ; l'ensemble des recherches nécessitées par la préparation de ces étalons, fera l'objet de prochaines communications au *Journal de Chimie Physique.*

d) *Collection de produits organiques purs.*

En même temps, nous avons continué la préparation et la purification de bon nombre de corps organiques, intéressants pour nous à des titres divers ; cette œuvre de longue haleine est menée parallèlement à l'étude critique des constantes physiques de ces corps, telles que la littérature nous les fournit ; aux deux fascicules de ce travail, consacrés antérieurement aux hydrocarbures et dérivés halogénés saturés de la série grasse, viendra bientôt s'en ajouter un troisième traitant des composés correspondants non saturés et cycliques.

Ce travail de critique a reçu sa consécration par l'invitation qui nous a été faite par le Comité des International Critical Tables de Washington, de collaborer à cette œuvre monumentale.

Notre entreprise nous a été facilitée par la communication de recherches analogues exécutées dans d'autres laboratoires, notamment chez M. Holleman (Amsterdam) et Lowery (Cambridge).

Quelques savants ont fait de nouveau appel à nos collections pour obtenir des échantillons de corps très purs ; je citerai notamment M. Bridgman, de l'Université de Harvard ; M. Victor Henri, de l'Université de Zurich ; M. Mathews, de l'Université de Chicago et M. de Smed, de l'Université de Louvain.

III. Ressources

L'ensemble des travaux que nous venons de résumer nécessite des ressources assez élevées, tant pour l'achat des produits (couvert par le subside qui nous est alloué par l'Institut international de Chimie Solvay), que pour les appointements de nos collaborateurs. C'est ainsi qu'au cours de l'an dernier, nos dépenses se sont élevées à plus de douze mille francs. De plus l'U.S. Industrial Alcohol Cy de Baltimore, nous a fait don, sur la recommandation de M. le prof. Washburn, de la collection de produits suivants (par quantités variables entre 250 grammes et 3 kilos) : carbonate diéthylique, chlorcarbonate d'éthyle, éther acétoacétique, alcool diacé-

tonique, oxyde de mésityle, mono-tétra-& hexaéthylbenzène, alcool isobutylique, chlorhydrine éthylénique, mono-& diacétine, formiate de méthyle, acétate d'éthyle, butyrates normaux de propyle et d'isobutyle, oxalates de méthyle et d'éthyle, phtalate d'éthyle, benrzoate d'éthyle tartrate d'isobutyle et acide propionique. Nous saisissons cette occasion de remercier de nouveau cette société de sa généreuse initiative.

Les ressources nécessaires nous ont été fournies, cette année, par la vente de nos étalons et par le reliquat de l'encaisse laissé par les exercices antérieurs ; au 1er Janvier, notre crédit s'élevait encore à plus de 4.000 francs, mais actuellement, nos ressources sont complètement épuisées ; le Comité National Belge de Chimie a lancé un appel aux industriels belges. leur demandant de nous accorder les subsides nécessaires pour la continuation de notre travail, Au cours de ces démarches, il est indispensable que nous puissions insister sur l'intérêt que l'Union Internationale de la Chimie témoigne à notre œuvre en lui octroyant un appui proportionné à ses ressources ; l'an dernier, la situation financière de l'Union ne lui a pas permis de nous subventionner, mais, étant données les ressources nouvelles dont elle dispose actuellement, nous osons compter, cette année, sur un accueil plus favorable : ne pourra-t-on, dans l'établissement du nouveau budget, nous réserver un pourcentage modeste (5 % par exemple) des recettes brutes de l'Union ? Nous attirons, sur cette proposition, l'attention de la Commission internationale chargée d'examiner notre rapport à Bucarest, car cette manière de faire assurerait à notre laboratoire les bases d'un budget solide et lui permettrait enfin d'engager l'avenir en retenant définitivement à son service, les assistants spécialistes que nous avons formés.

COMPTES DU BUREAU DES ÉTALONS (Année 1924)

a) Compte : **Union Internationale** (en francs belges).

Recettes :			*Dépenses :*		
En caisse le 1er Janvier 1924	Fr.	14.189 28	Appointements des deux assistants	Fr.	11.517 »
Subsides	»	1.000 »	Frais de bureau	»	622 65
Vente de produits	»	1.051 »	Envoi de colis et divers	»	67 77
Intérêts et divers	»	549 25	Total	Fr.	12.207 42
Total	Fr.	16.789 53	En caisse, le 1er Janvier 1925	Fr.	4.582 11

b) Compte : **Bureau des Étalons.**

Crédit :			*Débit :*		
Dépôt en banque (Caisse de Reports, Bruxelles, compte n° 86.000)	Fr.	7.041 63	En caisse Compte *Union Internationale*	Fr.	4.582 11
			En caisse Institut Solvay	»	3.571 32
Provision entre les mains du Secrétaire	»	1.200 40	— Compte américain (Bureau of Standards)	»	88 60
Total	Fr.	8.242 03	Total	Fr.	8.242 03

Projet de Budget pour 1925

Recettes :			*Dépenses :*		
En caisse	Fr.	4,582 11	Appointements des deux assistants	Fr.	11.400 »
Intérêts et divers	»	417 89	Frais de bureau	»	500 »
Subsides	»	7.000 »	Divers	»	100 »
Total	Fr.	12.000 »	Total	Fr.	12.000 »

Approuvé :

Signé : Henri WUYTS, L. CRISMER, G. CHAVANNE.

INSTITUT INTERNATIONAL D'ÉTALONS CHIMIQUES

COMMISSION DES PRODUITS PURS POUR RECHERCHES RÉACTIFS ANALYTIQUES

RAPPORT GÉNÉRAL PRÉSENTÉ

Par M. A. KLING (1),

Docteur ès Sciences, Directeur du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris, Président de la Commission des Produits Purs pour Recherches

Dans les séances des 28 et 30 Juin 1924, tenues au cours de la cinquième Conférence Internationale de la Chimie, à Copenhague, la Commission des produits purs pour Recherches a discuté le rapport présenté par son président, M. A. Kling, concernant la définition d'un certain nombre de produits chimiques pour analyses.

Il a été décidé que le travail fourni par les différentes délégations devrait subir une revision, en tenant compte de directives qui ont été formulées de la façon suivante :

1° Il sera établi, pour chaque réactif et pour chaque impureté nuisible que ce réactif pourra contenir, un tableau des quantités minima de cette impureté que l'analyse courante permet d'y déceler. La teneur en impureté tolérée sera exprimée en milligrammes de celle-ci, pour 100 gr. de produit.

2° Le type de codex qui devra être adopté pour définir un réactif analytique devra comporter l'indication précise des raisons pour lesquelles l'auteur, ayant poursuivi les recherches, s'est rallié à l'adoption de telle ou telle valeur des prises d'essai, des quantités de réactifs ajoutées, des conditions dans lesquelles il a conduit ses recherches, etc., en un mot, le projet de codex devra formuler dans ses moindres détails, les opérations effectuées, ainsi que le but dans lequel elles l'ont été, afin de permettre une critique utile de la part de tous les membres de la Commission.

3° Ce qui devra guider sur le choix des teneurs maxima d'impuretés à admettre dans tel ou tel réactif analytique, sera la considération de la masse de cette impureté qui pourra être introduite par la quantité maximum de ce réactif au cours d'une analyse et aussi la considération du prix de revient industriel de la purification du réactif en question.

La Commission a chargé son président de procéder, de concert avec les différentes délégations, à la revision du projet de codex présenté à la Conférence et de préparer, pour la réunion de 1925, un texte sur lequel la Commission aurait à se prononcer définitivement.

Ce travail de revision a été poursuivi jusqu'à maintenant, et on trouvera dans le présent rapport le résultat de ces recherches. Elles n'ont pu malheureusement conduire à des résultats définitifs pour la totalité des réactifs qui ont été présentés l'année dernière à Copenhague, et notre rapport ne concerne que quelques-uns d'entre eux.

En ce qui concerne le travail que nous avons effectué en France, l'année dernière, pour la

(1) Etabli en collaboration avec M. A. Lassieur, Docteur-ès-Sciences, Chef du Service de Recherches au Laboratoire Municipal de la Ville de Paris.

définition des acides sulfurique, fluorhydrique et azotique, il nous a semblé que nous nous étions conformés aux demandes de la Commission. Nous n'avons donc pas modifié nos propositions que nous soumettons à l'examen de nos collègues.

Nous devons nous excuser de n'avoir pas incorporé au présent rapport des propositions pour l'acide chlorhydrique, le chlorure de sodium et le zinc. Ce groupe de produits a été étudié l'année dernière par M. N. Schoorl et par une Commission anglaise, présidée par M. F.-H. Carr.

Un nouveau rapport anglais nous est parvenu, cette année, mais trop tardivement pour qu'il nous ait été possible de rédiger un texte en harmonie avec les autres parties de notre rapport. Nous nous trouvons forcé de joindre les propositions de la Commission anglaise, en annexe, en demandant aux membres de la Commission des produits purs pour recherches, de bien vouloir les examiner.

Oxalate de Soude.

L'étude de ce produit a été faite séparément par MM. Collins et Sörensen. Les résultats de ces deux travaux sont très sensiblement en accord, aussi ferons-nous plus spécialement état des indications de M. Sörensen, qui sont les plus détaillées. Les impuretés à rechercher dans l'oxalate de soude sont les suivantes :

1° Eau (eau hygroscopique et eau de décrépitation).

2° Carbonate de soude et oxalate acide de soude.

3° Autres impuretés inorganiques : Cl, SO^4, métaux lourds, fer, résidu insoluble après calcination et grillage, potassium.

4° Impuretés organiques :

Les teneurs les plus faibles de ces impuretés qu'il soit possible de déceler, en suivant les modes opératoires décrits ci-dessous, sont les suivantes (en milligrammes pour 100 gr. d'oxalate)

Eau hygroscopique, limite déterminée par la précision de la pesée.

Eau de décrépitation, la limite paraît être de beaucoup inférieure à 10.

Carbonate de soude, 2 à 4.

Oxalate acide de soude, 1,5 à 3.

Chlore (Cl).

Acide sulfurique (SO^4).

Métaux lourds.

Résidu insoluble après grillage, limite déterminée par la précision de la pesée.

Potassium, inférieure à 4.

Impuretés organiques, la limite n'a pas été déterminée.

Les teneurs maxima en impuretés, qu'il serait possible de tolérer, sont les suivantes :

Eau hygroscopique	10
— de décrépitation	0
Carbonate de soude	40
Oxalate acide de soude	30
Chlore (Cl)	moins de 0,4
Sulfates (SO^4)	moins de 5
Métaux lourds	1
Résidu insoluble après grillage	10
Potassium	3,5

Impuretés organiques, la valeur quantitative de cet essai n'a pas été déterminée.

En additionnant les teneurs des différentes impuretés, on arrive au total de 50 pour cent mille, c'est-à-dire que l'oxalate de soude ne doit pas renfermer 1/2000 de son poids d'impuretés.

Eau. — L'oxalate de soude, entièrement deshydraté, n'est pas hygroscopique, mais au contact de l'air il se recouvre, comme les autres corps secs, d'une mince couche d'humidité, qu'on peut aisément faire disparaître par dessiccation dans une étuve ordinaire. L'eau de décrépitation, par contre, ne s'élimine qu'au-dessus de 200°.

a) *Recherche de l'eau hygroscopique.* — Par dessiccation dans l'étuve à eau bouillante pendant vingt-quatre heures, 10 gr. d'oxalate de soude placé dans un vase à tare (un vase analogue doit être séché simultanément et doit servir de tare dans tous les dosages) ne doivent pas perdre plus d'un milligramme (1/10.000 du poids). Lorsqu'ensuite on fait séjourner l'oxalate dans une atmosphère humide, il ne doit pas fixer plus d'un milligramme d'eau.

b) *Recherche de l'eau de décrépitation.* — 5 gr. de l'échantillon sont introduits dans un tube à essais, bien propre, qu'on a préalablement porté au rouge et refroidi.

Après avoir fait séjourner l'éprouvette garnie d'oxalate, durant deux heures, dans une étuve chauffée à 90-100°, on ferme l'éprouvette chaude avec un bouchon de liège muni d'un tube à chlorure de calcium et on laisse refroidir complètement. Si alors on chauffe, avec précaution, le tube jusqu'au rouge, sur une flamme enveloppant la partie inférieure, on ne doit constater aucune condensation d'eau sur les régions froides du tube.

Carbonate de soude et oxalate acide de soude.

On fait bouillir 200 cm³ d'eau dans une fiole conique en quartz ou en verre dur, parcourue par un courant d'air pur et exempt d'acide carbonique.

Après avoir réduit le volume à 150 cm³, on ajoute 0,2 cm³ de solution de phénolphtaléine à 1 % dans l'alcool et 4 gr. d'oxalate de sodium. On continue à faire bouillir pendant dix minutes puis on fait refroidir à la température du laboratoire, en maintenant le courant d'air qui traverse le ballon. La solution doit présenter une teinte rose équivalant à celle correspondant à la transformation de 6 % de la phénolphtaléine. On préparera un témoin de cette teinte, en ajoutant 0,2 cm³ de la solution de phénolphtaléine à 10 cm³ de NaOH $\frac{N}{10}$ dilués à 150 cm³ et étendant 9 cm³ de cette solution à 150 cm³ avec de l'eau. Chaque cm³ d'acide ou d'alcali centinormal nécessaire pour communiquer à l'essai la teinte rose du témoin, indique, approximativement, la présence de 0,04 % CO^3NaH et 0,03 % C^2O^4NaH.

La solution d'oxalate de soude doit prendre la teinte du témoin par addition de 1 cm³ au plus d'acide ou d'alcali $\frac{N.}{100}$

Impuretés inorganiques.

La solution de 5 gr. d'oxalate de soude dans 100 gr. d'eau doit être parfaitement limpide.

On calcine 5 gr. d'oxalate dans un creuset de platine en chauffant avec une lampe à alcool (le gaz d'éclairage contenant toujours du soufre, dont une partie peut se fixer sur la substance). Après avoir dissous le carbonate ainsi obtenu dans de l'acide nitrique faible, exempt de chlore, on filtre la solution pour séparer le charbon formé. Dans la liqueur résultante on ne doit pas pouvoir déceler d'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent. En opérant de façon analogue sur 5 gr. d'oxalate dont les cendres sont dissoutes par l'acide chlorhydrique faible, la réaction des sulfates au moyen du chlorure de baryum doit être négative.

La justification de ces essais sera donnée à l'occasion de l'étude de la soude et de la potasse.

Recherches des métaux étrangers

a) *Métaux lourds et fer.* — On décompose par la chaleur 10 gr. d'oxalate de soude, ainsi qu'il a été indiqué plus haut. On brûle tout le charbon, sans fondre le carbonate qui doit seulement se concréter.

Le résidu, en se dissolvant dans l'eau chaude, doit donner une solution tout à fait limpide, il peut rester, à la rigueur, une trace de fer, dont le poids ne doit pas excéder 0,5 milligramme. On filtre la solution si cela est nécessaire et on la sursature par l'acide chlorhydrique exempt de fer, ensuite on évapore dans une capsule de platine, au bain-marie et enfin on soumet le résidu à une dessiccation de deux heures à 120°. En reprenant par l'eau le contenu de la capsule, on doit obtenir une solution limpide, laissant tout au plus un résidu insoluble de 0,5 milligramme et remplissant les conditions suivantes :

1° Avec le sulfocyanure de potassium, ne fournir qu'une coloration correspondant à une trace de fer ;

2° Après saturation par l'hydrogène sulfuré, puis par l'eau ammoniacale, on ne doit obtenir qu'une teinte verdâtre, mais pas de précipité.

Potassium.

La recherche du potassium d'après le procédé de Biilmann doit être négative.

Pour cette recherche, on se sert du réactif au cobaltinitrite de sodium, à l'aide duquel on peut constater la présence du potassium par la précipitation du composé $N^2NaCo\,(NO^2)^6$.

Il faut remarquer que les quantités de potassium qui donnent une précipitation visible avec ledit réactif dépendent non seulement de la concentration en ions potassium de la solution à examiner, mais aussi de beaucoup d'autres circonstances. En conséquence, il faut bien définir comment appliquer le réactif. Dans le cas présent, on procédera ainsi :

1,34 gr. d'oxalate de soude (0,01 mol) sont décomposés par la chaleur, dans un creuset de platine, de façon à détruire toute trace de charbon. Le résidu est dissous dans de l'eau chaude et sursaturé par l'acide chlorhydrique On évapore au bain-marie, dans une capsule de platine, et on chauffe le résidu à une température suffisante pour éliminer les dernières traces d'acide chlorhydrique. On dissout le sel formé dans 5 cm³ d'eau et on ajoute à la solution *froide* 2 cm³ d'une solution *froide* de 10 gr. de cobaltinitrite de sodium dans 25 cm³ d'eau froide. Le mélange doit rester limpide pendant une heure. Dans ces conditions, l'oxalate de sodium renferme moins de 0,00006 équivalent de potassium pour 1 de sodium, soit 3,5 milligrammes de potassium pour 100 gr. d'oxalate.

Impuretés organiques. — Dans un tube à essais, bien propre et préalablement porté au rouge, puis refroidi, on introduit 10 cm³ d'acide sulfurique pur et exempt de poussières en suspension, puis 1 gr. d'oxalate de soude.

On chauffe jusqu'à cessation de dégagement de gaz. L'acide devra prendre au plus une teinte légèrement brunâtre.

Bibliographie. — S.P.L. Sörensen. *Bulletin de l'Académie Royale de Danemark,* 1901, p. 191. *Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg,* 9, p. 136, 1905. *Z. anal. Chem.,* 42, p. 333, 5, 2, 1903 ; William Blum. *Bulletin of the Bureau of Standards,* vol. 8, n° 4, 1912.

Potasse et Soude.

Ces deux produits ont fait l'objet d'une étude du comité danois, sous la direction de M. Einar Biilmann, et du comité des Etats-Unis, sous la direction de M. W.-D. Collins. Ces deux études ont conduit à des résultats sensiblement identiques que nous reproduisons ci-dessous.

L'établissement d'un codex relatif à ces deux réactifs suppose la connaissance des limites inférieures d'impuretés que l'analyse chimique peut déceler dans ces deux produits. Il faut savoir, en outre, si les fabricants de produits chimiques, peuvent garantir la préparation de substances d'une pureté en rapport avec ces limites, les prix de revient n'étant pas trop élevés pour les laboratoires. Un travail correspondant complètement à ces indications n'a pu être

achevé cette année, les auteurs ont seulement indiqué, chaque fois qu'ils ont pu le faire, à quelles quantités maxima d'impuretés les essais prescrits correspondaient.

Essais.

L'eau distillée employée pour tous les essais doit être exempte d'ammoniaque et de gaz carbonique. Les vases utilisés pour les réactions doivent être d'un verre aussi résistant que possible.

Solution mère (Solution A).

100 gr. de soude sont dissous dans l'eau. Après refroidissement, le volume est complété à 500 cm³. Avant d'opérer les différentes prises d'essai, il convient de bien agiter la solution.

Détermination de l'hydroxyde et du carbonate. — On verse dans un gobelet de verre, 10 cm³ de solution A et 190 cm³ d'eau. On ajoute 1 cm³ de solution de phénolphtaléine à 1 % et on titre avec HCl N jusqu'à décoloration du liquide; on ajoute un léger excès d'acide : 1 cm³ ou un peu plus suivant la teneur présumée en carbonate, puis on fait bouillir environ dix minutes pour chasser l'acide carbonique. Après refroidissement, on détermine l'excès d'acide au moyen de soude N. Ce titrage correspond à la somme de l'hydroxyde et du carbonate.

Détermination de l'hydroxyde. — 10 cm³ de solution A sont placés dans un gobelet avec 100 cm³ d'eau. On ajoute 50 cm³ de solution de $BaCl^2$ 2 N, exempte de gaz carbonique.

Après addition de 1 cm³ de phénolphtaléine à 1 %, on titre au moyen d'acide chlorhydrique N. On obtient ainsi la teneur approximative en hydroxyde.

Teneur exacte. — 10 cm³ de solution A sont étendus avec 100 cm³ d'eau. On ajoute, à l'aide d'une burette, la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer la presque totalité de l'hydroxyde. La solution est alors chauffée à l'ébullition. On ajoute alors 50 cm³ de solution chaude de $BaCl^2$ 2N, exempte de gaz carbonique, et on refroidit le mélange que l'on soustrait à l'action du gaz carbonique de l'air. On titre avec HCl N. La quantité totale d'acide utilisé correspond à l'hydroxyde présent.

La justification du présent mode opératoire figure dans le mémoire suivant : *Z. anal. Chem.*, t. 47, p. 280, 1908.

Chlorures. — 10 cm³ de solution A sont étendus à 100 cm³.

Dans un tube à essais de 2 cm. de diamètre, on verse 10 cm³ de solution diluée et on ajoute 0,5 cm³ NO^3H 2N, en plus de la quantité nécessaire pour la saturation, on dilue à 19 cm³ et on ajoute 1 cm³ $NO^3H \frac{N}{10}$.

L'opalescence est comparée à celle obtenue dans les conditions suivantes : A 1 cm³ de solution de chlorure de sodium à 33 mgr. par litre (0,02 mgr. Cl par cm³), on ajoute 0,5 cm³ NO^3H, 2 N, 17,5 cm³ d'eau et 1 cm³. $No^3H \frac{N}{10}$. Les deux opalescences sont comparées après une minute. Si la première n'est pas plus intense que la seconde, le produit examiné contient moins de 10 mgr. Cl pour 100 gr. En suivant ce mode opératoire, il est difficile de déceler des quantités de chlore, inférieures à 0,02 mgr.

Le volume de la solution : 20 cm³ et le diamètre du tube à essais : 2 cm., ont été reconnus les plus pratiques pour les comparaisons parce qu'il est très facile de mélanger les liquides par agitation, sans renverser le tube sur lui-même.

Un temps d'attente d'une minute, avant d'effectuer les comparaisons, a été fixé, car un repos plus prolongé augmente le risque de contamination de la solution par le chlore de l'atmosphère.

La concentration du chlore dans la solution : 0,02 mg. dans 20 cm³, a été reconnue la plus favorable, car pour les teneurs plus faibles ou plus fortes, les comparaisons sont moins faciles.

La concentration en ions H· influe sur la sensibilité de la réaction ; il a été, de ce fait, décidé d'utiliser un égal excès d'acide nitrique dans les deux solutions à comparer.

L'effet de la concentration du nitrate d'argent n'a pas été étudié et la quantité proposée est celle indiquée par Kling et Lassieur (Réactifs type Congrès 1922).

On n'a pu observer aucune différence entre l'opalescence de la solution aqueuse et celle de la solution de nitrate de potasse pour une égale concentration en chlore. Il n'a pas été fait d'essai pour la solution de nitrate de soude.

Nous indiquerons, à titre de renseignement, que la Commission américaine a admis un maximum de 10 mgr. de chlore pour 100 gr. d'alcali, Murray, 5 mgr. pour les préparations de soude et de potasse les plus pures, 25 mgr. pour les produits purs, enfin Merck admet 6 et 10 mgr. respectivement pour les deux puretés envisagées.

Sulfates.

Etendre 30 cm³ de solution A, de 20 cm³ d'eau, ajouter de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à réaction nettement acide, l'excès d'acide chlorhydrique ne doit pas être supérieur à 0,5 cm³. Ajouter 1 cm³ $BaCl^2$ N et laisser reposer vingt-quatre heures. On observera un précipité de sulfate de baryte si la quantité d'acide sulfurique présent correspond au moins à 4 mgr. SO^4 pour 100 gr. d'hydroxyde.

On peut comparer le précipité à un autre correspondant à une quantité connue d'acide sulfurique, mais cette pratique n'est pas recommandable, les comparaisons étant difficiles, du fait qu'il ne s'agit pas d'une opalescence, ni d'un trouble, mais d'un précipité dont il n'est pas aisé de comparer les volumes. En tout cas, il serait nécessaire d'opérer au sein de solutions de même acidité et de même teneur en sels, ces deux facteurs étant d'importance considérable pour l'exactitude des résultats.

Phosphates.

Solution molybdique. — 100 gr. de molybdate d'ammoniaque pur sont dissous dans 280 cm³ d'ammoniaque (D = 0,97) et 300 cm³ de cette solution sont versés, en agitant vivement, dans 700 cm³ d'acide nitrique (D = 1,21).

On abandonne pendant vingt-quatre heures, avant l'emploi (teneur en MoO^3 : 0,8 % environ).

On étend 20 cm³ de solution A à 50 cm³. On verse 5 cm³ de cette liqueur dans un tube à essais de 2 cm de diamètre, puis on ajoute le nombre de cm³ NO^3H N correspondant à la saturation de 0,4 gr. de l'échantillon. Compléter le volume à 17,5 cm³ et ajouter 2,5 cm³ de la solution molybdique. Après chauffage du tube à 50° pendant dix minutes, abandonner au repos durant vingt-quatre heures. En regardant suivant l'axe du tube, sur un fond noir, on ne doit pas observer d'anneau jaune par suite du dépôt de phosphomolybdate sur les parois.

Par cette méthode, il est possible de déceler, dans des solutions contenant NO^3K, environ 0,03 mgr. PO^4, dans des solutions contenant NO^3Na, environ 0,035 mgr. correspondant à une teneur de 8 mgr. PO^4 pour 100 gr. de potasse et 9 mgr. PO^4 pour 100 gr. de soude.

En ce qui concerne la concentration de la liqueur molybdique, le chauffage et la durée du repos avant examen, nous renvoyons aux publications suivantes :

1° *Det Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter* 7. *Raekke Naturvidenskab og Mathemat. Afdeling*, 2, 4, (1905).

2° *Zeit. für anal. Chem.*, 45, 273 (1906).

3° *The Analyst*, 34, 392 (1909).

Nous rappellerons que Murray tolère 40 mgr. P^2O^5 par kgr. dans les préparations de NOH et NaOH les plus pures, ce qui correspond à 5,3 mgr. PO^4 pour 100 gr. d'alcali.

Métaux lourds. — 25 cm³ de solution A sont neutralisés et étendus à 50 cm³. La solution est acidifiée par une goutte HCl 4N et saturée d'hydrogène sulfuré. La présence d'une quantité

d'un métal lourd : Ag, Pb, Cu, etc., correspondant au moins à 1 mgr. pour 100 gr. NaOH ou KOH amènera le brunissement du liquide par suite de la formation de sulfure colloïdal.

Fer. — Si la présence de métaux lourds a été reconnue, le fer sera recherché au cours de l'essai pour la détection de l'aluminium. S'il n'y a pas de métaux lourds présents, on recherchera le fer comme suit :

25 cm³ de solution A presque complètement neutralisés sont saturés d'hydrogène sulfuré. On alcalinise ensuite par l'ammoniaque. S'il y a du fer, la solution devient grisâtre ou verdâtre. On peut ainsi déceler 0,5 mgr. Fe dans 100 gr. NaOH.

Silice. — 100 cm³ de solution A sont neutralisés par l'acide chlorhydrique concentré, on filtre s'il est nécessaire, après quoi l'on ajoute 10 cm³ HCl et on évapore dans une capsule de platine. Le résidu est chauffé pendant une heure à 120°. Après refroidissement, on traite par 10 cm³ HCl concentré et on laisse reposer quinze minutes. On ajoute alors 100 cm³ d'eau chaude, et, après dissolution du chlorure alcalin, on transvase dans un petit gobelet. Si au moins, 4 mgr. de silice sont présents, on observera un dépôt net ; avec 1 mgr., l'estimation sera plus délicate. On peut se contenter de cet essai, ou filtrer le liquide, laver, calciner le filtre et peser le résidu.

L'essai permet de déceler avec certitude 5 mgr. SiO^2 pour 100 gr. d'alcali.

Aluminium. — Le liquide séparé de la silice, additionné d'un peu de méthylorange, est traité par l'ammoniaque, jusqu'à coloration jaune de la liqueur. On ajoute 3 cm³ de solution saturée de PO^4HNa^2 et on chauffe au bain d'eau bouillante pendant une demi-heure à une heure. Le fer, l'aluminium et éventuellement le calcium sont précipités sous forme de phosphates floconneux. Il est préférable de précipiter les phosphates plutôt que les hydrates, les premiers ayant moins de tendance à prendre la forme colloïdale que les seconds.

Le précipité est filtré et lavé deux ou trois fois. On le chasse ensuite dans une capsule de porcelaine, au moyen d'une fiole à jet : 10-20 cm³ d'eau suffisent pour cette opération. On ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré, un léger chauffage amène le précipité en solution. Ajouter un peu de méthylorange et neutraliser par la soude à 5 % (celle qui sert à l'essai) dont on ajoute un excès de 5 cm³. Evaporer à environ 5 cm² l'hydroxyde de fer précipité. Filtrer et recevoir le liquide dans un tube à essais. Ajouter 1 cm³ de solution saturée de phosphate de soude et neutraliser par l'acide acétique à 5 %, dont on ajoute un excès de 5 cm³. On chauffe pendant quelques minutes le tube dans un bain d'eau bouillante, l'aluminium précipite sous la forme de phosphate. On peut ainsi déceler 1 mgr Al^2O^3 dans 100 gr. d'alcali. Une teneur inférieure à 2,5 mgr. pour 100 gr. d'alcali est mise aisément en évidence.

Calcium. — Neutraliser presque complètement par l'acide chlorhydrique (méthylorange) 20 cm³ de solution A. Ajouter 10 cm³ de solution saturée d'oxalate d'ammoniaque et alcaliniser par l'ammoniaque concentrée : excès de 5 gouttes. On chauffe une demi-heure à une heure dans un bain d'eau bouillante, après avoir étendu la liqueur à 50-60 cm³. On prend soin de remplacer l'eau qui s'évapore, afin d'éviter une cristallisation d'oxalate alcalin. Un précipité d'oxalate de calcium est visible quand on se trouve en présence de 0,2 à 0,4 mgr. CaO.

La sensibilité de l'essai correspond approximativement à 5 mgr. Ca dans 100 gr. d'alcali.

Composés azotés. — Dans l'étude exécutée l'année dernière par la Commission des Etats-Unis, la recherche des composés azotés est faite en bloc, par réduction de ceux-ci au moyen de l'alliage Devarda, distillation de l'ammoniaque produite et essai avec le réactif de Nessler.

Le rapport danois, élaboré cette année, rejette ce mode opératoire, car, est-il dit, l'alliage Devarda renferme toujours de l'azote qui rend l'essai incertain. En place de cet essai, la Commission danoise indique un procédé de recherche de l'ammoniaque qui, à première vue, pourra paraître assez compliqué et d'une technique qu'il serait souhaitable de voir expliquer.

La recherche de l'acide nitrique n'est pas décrite, et il est seulement indiqué que l'essai proposé par Murray et par Merck n'est pas satisfaisant.

La question ne nous paraît donc pas résolue pour l'instant, il sera utile de l'étudier en séance de la Commisison, aussi ne proposons-nous aucun mode opératoire pour l'instant.

En définitive, tenant compte des essais décrits ci-dessus, nous proposons comme conditions que doivent présenter la potasse et la soude, les spécifications suivantes :

SOUDE.

Titre : 95 % NaOH minimum, dont 2,5 % au plus peuvent se trouver sous forme de carbonate.

Teneurs maxima en impuretés, exprimées en mgr. pour 100 gr. de soude.

Cl	10
SO^4	5
PO^4	10
Métaux lourds	Néant
Fer	3
SiO^2	5
Al^2O^3	3
CaO	5

POTASSE.

Titre : 85 % KOH minimum, dont 2,5 % au plus peuvent se trouver sous forme de carbonate.

Impuretés : mêmes spécifications que pour la soude.

Nous devons faire observer que ces conditions sont analogues à celles qui avaient été proposées l'an dernier.

Une lacune importante concerne la recherche du sodium dans la potasse. Le rapport danois de cette année est muet sur ce point. L'essai indiqué l'année dernière dans le rapport américain pourrait être adopté, mais il serait souhaitable qu'il fût justifié par l'exposé d'expériences de contrôle.

Iode.

Cette substance a fait l'objet d'une étude de la Commission italienne, sous la direction de Mme BAKUNIN, et de la Commission roumaine : MM. MINOVICI et KOLLO.

Quelques remarques sont nécessaires, au sujet des raisons qui ont motivé les prescriptions formulées. Pour la quantité du résidu fixe, on est parti d'une prise d'essai de 10 gr. d'iode, ce qui conduit. pour le résidu admissible, à l'adoption d'un poids de 2 mgr. au maximum. Cette quantité a paru être la plus faible que l'on puisse espérer évaluer avec quelque certitude par pesée sur une balance ordinaire, les indécisions de pesée atteignant aisément 1 mgr.

En ce qui concerne le titre de l'iode, on a fixé celui-ci à 99,9 % au lieu de 99,98 % donné par MURRAY, pour la raison qu'il est à peu près impossible d'effectuer un dosage volumétrique avec une approximation dépassant 1/1000. Pour la fixation de ce titre, on peut utiliser plusieurs substances fondamentales, qui doivent être nettement définies quant à leurs caractères de pureté. On utilisera l'iode, le biiodate de potassium ou le bichromate de potassium, ce dernier sel ne paraissant pas spécialement recommandable.

Iode. — L'iode étant pris comme substance de base, le titre du réactif sera déterminé par l'intermédiaire d'une solution d'hyposulfite de soude. La fixation du titre de cette liqueur sera faite suivant la méthode indiquée par TREADWELL : *Analyse quantitative*, vol. 2, p. 54, 1911. MM. MINOVICI et KOLLO ont indiqué qu'une solution sensible et stable d'amidon était obtenue de la manière suivante : on dissout dans une fiole 0,1 gr. de chlorure mercurique avec 225 cm^3 d'eau, en chauffant à l'ébullition. On ajoute 0,5 gr. d'amidon soluble pulvérisé, trituré avec 25 cm^3 d'eau. On filtre après refroidissement.

Biiodate de potassium. — Au cas où l'on emploierait cette substance de base, les prescriptions pour le contrôle du titre pourront se limiter à une détermination acidimétrique, ainsi qu'à la vérification du fait que les deux titrages exécutés avec et sans acide donnent des résultats dans le rapport de 1 à 12 (Voir E. MERCK. *Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit*, 3e *Auflage*, 1922, p. 154).

La recherche du cyanogène a été décrite en tenant compte de la sensibilité de la réaction. Pour observer, dans les conditions de l'essai décrit plus loin, une légère teinte verdâtre, il est nécessaire d'être en présence d'une quantité de cyanogène égale à celle renfermée dans 0,5 cm³ KCy N/100 soit 0,13 mgr. KCy. Cette quantité correspond à 6,5 mgr. de cyanogène pour 100 gr. d'iode.

Pour la recherche du chlore et du brome, par suite de la difficulté opératoire que l'on éprouve à éliminer l'iode par les solvants organiques, il a paru utile d'indiquer concurremment une autre méthode basée sur l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'acide sulfurique et l'alun ferrique.

Les limites maxima d'impuretés pouvant être tolérées, exprimées en mgr. et rapportées à 100 gr. d'iode, sont les suivantes :

Titre	99.9 minimum
Résidu fixe	20
Cyanogène	6
Chlore et brome, évalués en chlore	12

ESSAIS.

Titre. — On détermine le titre de l'iode au moyen de l'hyposulfite de sodium $\frac{N}{10}$, étalonné avec de l'iode resublimé, séché dans un dessiccateur en présence de baryte calcinée.

Dans un petit tube bouché à l'émeri, on dissout 2,5-3 gr. d'iodure de potassium chimiquement pur dans 0,5 cm³ d'eau distillée et on tare le tout. On introduit dans ce tube environ 0,4-0,5 gr. d'iode à titrer, on essuie l'extérieur du tube pour enlever l'eau qui a pu se condenser sur ses parois à la faveur du refroidissement amené par la dissolution de l'iode. Après repos d'un quart d'heure dans la cage de la balance, on tare le tube. Par différence avec la première tare, on obtient le poids d'iode mis en œuvre. D'autre part, on dissout 1 gr. d'iodure de potassium chimiquement pur dans 300 cm³ d'eau distillée contenue dans un flacon bouché à l'émeri, de 500 cm³ de capacité. On introduit dans le flacon le tube à iode, préalablement débouché. On mélange les liquides et on ajoute de l'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$ jusqu'à ce que le liquide ne présente plus qu'une teinte jaune pâle. A ce moment, on ajoute 10 cm³ de la solution d'amidon et on verse l'hyposulfite jusqu'à décoloration.

Résidu fixe.— On chauffe, avec précaution, 10 gr. d'iode dans une capsule de porcelaine jusqu'à élimination complète de l'iode. Le poids du résidu ne doit pas excéder 2 mgr. On conseille de récupérer l'iode qui est sublimé.

CYANOGÈNE — CHLORE — BROME.

On triture dans un mortier 5 gr. d'iode bien pulvérisé avec 25 cm³ d'eau, on laisse reposer une demi-heure et l'on filtre. On traite 20 cm³ de liquide filtré par une solution de gaz sulfureux, ajoutée goutte à goutte, jusqu'à décoloration; le liquide ainsi obtenu est divisé en deux parties.

Cyanogène.— Dans l'une de ces portions, on recherche le cyanogène en ajoutant une goutte de solution saturée d'alun de fer et d'ammoniaque, ou de sulfate ferreux, une goutte de perchlorure de fer et 2 cm³ de solution normale de soude. On chauffe à 60°, acidifie avec une solu-

tion chlorhydrique normale et on laisse reposer pendant une demi-heure. La coloration jaune du liquide ne doit pas virer au vert-bleu, quand on l'observe dans un tube de 1 cm. de diamètre, sous une épaisseur de 15 cm.

Chlore et brome. — Dans l'autre moitié du liquide, on recherche le chlore et le brome, soit par la méthode A, soit par la méthode B.

Méthode A. — A 10 cm³ du liquide à examiner, on ajoute 10 cm³ d'eau, 0,5 cm³ de soude N, pour décomposer les halogénures d'iode, 5 gr. de sulfate ferrico-ammonique et 4 cm³ de solution d'acide sulfurique à 50 %. On fait bouillir jusqu'à élimination complète de l'iode (cinq minutes), on s'assure que ce résultat est bien atteint, en exposant aux vapeurs un papier à l'empois d'amidon, qui ne doit pas bleuir. On ajoute de l'eau de façon à rétablir le volume primitif.

Méthode B. — A 10 cm³ du liquide à essayer, on ajoute 20 cm³ d'eau, 0,5 cm³ de soude N, puis 1 cm³ d'acide nitrique fumant, et on extrait à plusieurs reprises, chaque fois avec 10 cm³ de chloroforme, jusqu'à ce que le solvant reste incolore.

Le liquide filtré, provenant de A ou de B, est additionné de 0,25 cm³ de nitrate d'argent N/10. L'opalescence observée ne doit pas être supérieure, dans l'un comme dans l'autre cas, à celle que présentent 10 cm³ d'une solution contenant 40 mgr. par litre de chlorure de sodium, traités comme il a été dit plus haut.

Carbonate de sodium cristallisé

L'étude de ce produit a été poursuivie par la Commission italienne, sous la direction de Mme Bakunin.

L'absence de résidu insoluble dans le produit rend inutile la recherche du calcium, du magnésium et du fer.

On a laissé de côté la recherche des phosphates, nitrates et cyanures, parce que ces impuretés ne se trouvent pas en pratique.

La détermination de l'humidité est prescrite uniquement en vue des calculs analytiques, les limites de tolérance étant, par raison d'uniformité, ramenées au produit séché à 120°.

Les limites de tolérance pour la teneur en potassium ont été fixées en tenant compte de l'impossibilité d'obtenir économiquement du carbonate de soude exempt de sels de potassium, et en tenant compte de ce que, sauf pour des cas spéciaux, les teneurs admises n'auraient pratiquement aucune répercussion sur les résultats analytiques.

On a proposé, pour cet essai, la méthode au cobaltinitrite de soude, selon Einar Biilmann.

Pour la soude caustique, on a constaté une sensibilité de réaction plus grande que celle indiquée par Murray. En effet, 50 cm³ de solution (voir l'essai) exigent 0,2 cm³ de solution de soude $\frac{N}{100}$ pour se colorer de façon permanente sous l'action de la phénolphtaléine, ce qui ramené à 100 gr. de carbonate de soude, donne une limite de tolérance de 0,08 gr. d'hydrate de soude.

Ayant trouvé dans un des échantillons de carbonate de soude examinés, de petites quantités de bicarbonate, il y aura lieu, ultérieurement, de se livrer à quelques recherches concernant ce composé, dont la présence ne saurait être tolérée.

Teneur maximum des impuretés du carbonate de soude, rapportées à 100 gr. CO^3Na^2, séché à 120°.

(Exprimée en milligrammes).

Substances insolubles dans l'eau	0
Chlorures	3
Nitrates, cyanures, phosphates, sulfures et sulfites	0
Sulfates (SO^4)	4.5
Silicates (SiO^2)	2
Bicarbonates	0
Soude (NaOH)	80
Potassium (K)	7.3
Ammonium	0
Calcium, magnésium, fer	0
Métaux lourds	0
Arsenic	0.15

ESSAIS.

Titre. — On pèse de 3 à 4 gr. de carbonate de soude, qu'on sèche à 120°. La perte du poids correspond à la teneur en eau de cristallisation, qui ne doit pas être supérieure à 62,9 %. Le résidu sec, dissous dans 50 cm³ d'eau, est titré au moyen d'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$, en présence de méthylorange. Le produit séché doit contenir au moins 99,8 % CO^3Na^2.

Substances insolubles dans l'eau.— On dissout dans de l'eau, préalablement bouillie, 54 gr. de carbonate de soude à 10 molécules d'eau de cristallisation, et de toute façon, la quantité correspondant à 20 gr. de carbonate sec. On porte la solution au volume de 200 cm³ avec de l'eau bouillie, de façon à avoir une solution à 10 % (solution A). Elle doit être parfaitement limpide.

Chlorures. — Une prise d'essai de 20 cm³ de solution A, légèrement acidifiée par l'acide nitrique et additionnée de 1 cm³ de nitrate d'argent $\frac{N}{10}$, ne doit pas donner de trouble plus intense que celui fourni par 0,06 mgr. Cl. dans les mêmes conditions (1 cm³ solution NaCl à 0,10 0/00).

Sulfures et sulfites. — 1 cm³ de la solution A, ajouté à 20 cm³ de nitrate d'argent $\frac{N}{10}$ chauffés à 60°, doit fournir un précipité blanc jaunâtre, sans noircir.

Sulfates. — 40 cm³ de la solution A, acidifiés légèrement par l'acide chlorhydrique, sont portés à l'ébullition et additionnés de 0,1 cm³ $BaCl^2N$. Le précipité formé au bout de douze heures, ne doit pas être plus abondant que celui qui se forme dans les mêmes conditions avec 0,2 mgr. SO^4 sous forme de sulfate de sodium (1 cm³ solution de $SO^4Na^210H^2O$ à 0,8 °/°°).

Silicates. — La solution de 20 gr. de carbonate cristallisé dans 20 cm³ d'eau et 30 cm³ HCl concentré est évaporée au bain-marie dans une capsule de platine, et le résidu est séché à 120° pendant une demi-heure. La masse est reprise par 3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 50 cm³ d'eau. La solution ne doit présenter, après un repos de quelques heures, qu'un dépôt à peine perceptible.

Hydrate de sodium et bicarbonates. — A 10 cm³ de la solution A, on ajoute environ 50 cm³ de chlorure de baryum normal, et l'on complète le volume à 100 cm³. On filtre. 50 cm³ du filtrat ne doivent pas se colorer en rouge par addition d'une goutte de phénolphtaléine à 1 %. Si le bicarbonate est absent, la coloration doit apparaître par addition de 0,2 cm³ NaOH $\frac{N}{100}$.

Potassium. — La quantité de carbonate de soude, correspondant à 1 gr. de produit sec, est additionnée de 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. La solution est évaporée et le résidu est chauffé jusqu'à disparition complète de l'acide chlorhydrique. Le sel formé est dissous dans

5 cm³ d'eau ; et à la solution *froide,* on ajoute 2 cm³ d'une solution *froide,* obtenue en dissolvant 10 gr. de cobaltinitrite de sodium dans 25 cm³ d'eau froide. Le mélange doit rester limpide pendant une heure.

Ammonium. — Ajouter à 40 cm³ de la solution A, 1 cm³ de réactif de Nessler. On ne doit pas observer de coloration jaune ou brune.

Métaux lourds. — Aciduler par l'acide chlorhydrique 70 cm³ de solution A, saturer à chaud par H^2S, puis alcaliniser par l'ammoniaque. La solution doit être limpide et incolore, avant et après alcalinisation.

Arsenic. — 30 gr. de carbonate de soude cristallisé doivent donner un résultat négatif à l'essai de Gutzeit.

Ammoniaque.

Nous ne pensons pas, et c'est aussi l'avis des chimistes qui ont étudié la question, l'année dernière, qu'il y ait lieu de revenir sur les essais présentés à la conférence de Copenhague. Une erreur d'impression s'était produite dans le rapport de MM. Minovici et Kollo, au sujet de la teneur en matières fixes, il faut lire 0,01 %, au lieu de 0,1 %.

Nous proposons l'adoption du rapport de la délégation italienne, qui est, d'ailleurs, en accord avec le travail de MM. Minovici et Kollo. On aurait donc, pour le titre et la teneur maximum en impuretés (en mgr. pour 100 gr. d'ammoniaque), les spécifications suivantes :

Ammoniaque en bouteilles de paraffine.

Apparence : incolore et exempte de matières en suspension ou de sédiment.

Concentration	Au moins 28 % NH^3 en poids
Matières fixes	5
Gaz carbonique (CO^2)	0.3
Chlorures (Cl)	0.05
Sulfate (SO^4)	0.25
Pyridine	Traces

Essais.

Listes des essais parus dans les *Comptes Rendus de la Cinquième Conférence internationale de la Chimie,* p. 73 et p. 74.

Ammoniaque en bouteille de verre. (Voir *C. R. de la Cinquième Conf. int. de la Chimie,* p. 73 et 74.)

Bichromate de potasse.

L'étude de ce produit a été faite l'année dernière par M. Zenghelis. D'après ce travail, le maximum d'impuretés que peut contenir le bichromate de potasse, serait, en mgr. pour 100 gr. de produit :

Sulfates (SO^4H^2)	500
Chlorures	10
CaO	50
MgO	10
Fe	10
Total	580

Soit au total 0,58 %. Le bichromate de potasse étant souvent employé en analyse comme substance de base, il ne nous paraît pas possible d'admettre de si larges tolérances, et il conviendra, sans doute, de compléter cette étude.

Acides sulfurique, fluorhydrique et azotique.

Il ne nous apparaît pas nécessaire de modifier les rapports présentés l'année dernière, nous proposons leur adoption. Au cas où certains points devraient subir des modifications, nous demandons à nos collègues de bien vouloir formuler, soit une rédaction nouvelle, soit une suggestion précise.

ANNEXES

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU DANSKE KEMISKE FORENINGERS FAELLESRAAD FOR INTERNATIONALT SAMARBEJDE

PAR MM. A.C. ANDERSEN, R. DONS, GUNNER JOERGENSEN, JULIUS PETERSEN

Le Comité Danois a émis le point de vue que l'établissement de règles définies, au sujet de la plus grande tolérance à admettre en ce qui concerne la teneur en substances étrangères des diverses préparations, présuppose l'établissement des directives concernant les modes opératoires, pour l'estimation et la détermination des substances étrangères, ainsi que la connaissance des plus petites quantités pouvant être estimées et déterminées dans les conditions données. Les négociations avec les manufacturiers qui produisent ces substances constituent un facteur important car, sans de telles négociations, il est tout à fait probable qu'un standard de pureté pourrait être fixé que les manufacturiers seraient dans l'impossibilité d'exécuter, ou qu'ils ne pourraient le faire qu'avec de telles difficultés que le prix du produit fini serait trop élevé pour les laboratoires.

Comme cette question a touché le Comité trop tard pour qu'une investigation complète des points de vue mentionnés ci-dessus puisse être effectuée cette année, nous avons été obligés de nous limiter aux essais des réactions dans les conditions données, et nous donnons plus bas des instructions détaillées concernant l'exécution des essais de pureté, basées sur ces recherches. Autant que cela a été possible, nous avons en même temps fixé quelles étaient les petites quantités de substances variées qu'on peut estimer quand les instructions sont exactement suivies, et ces quantités ont alors été établies pour les réactions individuelles.

ESSAIS

Généralités. — L'eau distillée utilisée dans tous les essais était exempte d'ammoniaque et de CO^2. Si on utilise une cornue, elle devra être en verre d'Iéna ou en toute autre sorte de verre possédant d'aussi bonnes propriétés de résistance.

Solution échantillon (Solution A) : 100 gr. de soude sont dissous dans l'eau et après refroidissement la solution est diluée à 500 cm³. Bien remuer la solution avant de l'utiliser dans tous les essais qui vont suivre.

Détermination de l'hydroxyde et du carbonate : 10 cm³ de solution A sont dilués avec 200 cm³ d'eau dans un gobelet en verre d'Iéna. On ajoute 1 cm³ de phénolphtaléine à 1 % et titre avec HCl N jusqu'à décoloration du liquide. Après addition d'un léger excès d'HCl (1 cm³ ou un peu plus, suivant la quantité de carbonate présent), CO^2 est éliminé par ébullition de la solution pendant environ dix minutes. Après nouveau refroidissement, la solution est titrée de nouveau au moyen de NaOH N.

Détermination de l'hydroxyde : 10 cm³ de solution A sont placés dans un gobelet en verre d'Iéna et dilués avec 100 cm³ d'eau exempte de CO^2. On ajoute 50 cm³ d'une solution $BaCl^2$ 2N, exempte, elle aussi, de CO^2. Après addition de 1 cm³ de phénolphtaléine à 1 %, on titre avec soin au moyen d'HCl N et on en tire la teneur approximative de l'hydroxyde.

La teneur exacte peut être ensuite déterminée de la façon suivante : (1) 10 cm³ de solu-

(1) La raison qui nous a fait choisir cette méthode sera nettement comprise par une lecture attentive de l'essai répété de *Zeit. für anal. Chem.* 47, 280 (1908).

tion A sont dilués avec 100 cm³ d'eau dont on a éliminé tout le CO^2, dans un gobelet en verre d'Iéna. Soigneusement, on ajoute au moyen d'une burette la quantité juste suffisante d'HCl N pour que la presque totalité de l'hydroxyde soit neutralisée. La solution est alors chauffée à ébullition. A la solution chaude, on ajoute 50 cm³ de solution chaude de $BaCl^2$, exempte de CO^2, et refroidit le mélange qu'on soustrait à l'action de CO^2 de l'air. Alors, on titre avec HCl N. La quantité totale d'acide utilisée donne la quantité d'hydroxyde présente.

Chlorures.

10 cm³ de solution A sont dilués à 100 cm³. Dans un tube d'essai de 2 cm. de diamètre on verse 10 cm³ de solution diluée, on ajoute 0,5 cm³ d'NO^3H 2N en plus que la quantité nécessaire pour la neutralisation, on dilue à 19 cm³ et ajoute 1 m³ $NO^3Ag \frac{N}{10}$.

Si le trouble produit est plus important que celui montré quand à 1 cm³ de solution de chlorure de sodium à 33 mg. par litre (0,02 mg. Cl par cm³), on ajoute 0 cm³ 5 d'NO^3H 2N, 17 cm³ 5 d'eau et 1 cm³ $NO^3Ag \frac{N}{10}$, alors la substance contient plus de 10 mg. Cl dans 100 gr. de potasse.

La détermination du degré de trouble demande une minute.

Au moyen de la méthode proposée — comparaison avec une solution de NaCl de force connue — il est difficile de déterminer, avec quelque degré de certitude, des quantités inférieures à 0 mg. 02 de Cl, ce qui correspond à 10 mg. de Cl dans 100 gr. d'hydroxyde.

Le volume de la solution (20 cm³) et le diamètre du tube à essai (2 cm³) ont été reconnus les plus pratiques parce qu'il est possible, par observation à travers les liquides dans deux directions différentes, de comparer deux couches de liquide d'épaisseur convenable ; il est, de plus, très facile de mélanger les liquides par agitation. De cette façon, on peut éviter le mélange des liquides par décantation dans un autre tube à essai, ou en plaçant le pouce à l'ouverture du tube.

Une période d'une minute a été fixée, car un repos plus prolongé augmente le risque de contamination avec le chlore de l'atmosphère, source de contamination dont il a été trouvé nécessaire de se garantir. Il a de plus été décidé que la quantité de chlore dans la solution à essayer peut être 0 mgr. 02 par 20 cm³, car cette concentration produit les résultats les plus caractéristiques en ce qui concerne le trouble. La différence entre la réfraction des deux fluides à comparer rend difficile l'estimation du trouble de liquides plus dilués (0 mgr. 01 Cl pour 20 cm³) ; de plus, si la quantité de chlore présent est augmentée, il est plus difficile de faire des comparaisons. Le degré de concentration des ions H influe aussi sur la réaction et il a été, de ce fait, décidé d'utiliser un égal excès d'acide nitrique dans les solutions à comparer.

L'importance du degré de concentration de NO^3Ag n'a pas été déterminée. La quantité est celle proposée par MM. Kling et Lassieur (Caractères de pureté, etc., Types Congrès 1922).

Il n'a pas été possible de déterminer aucune différence entre les degrés de trouble de la solution aqueuse et ceux de la solution contenant le nitrate de potassium quand ces deux solutions sont de même concentration en ions Cl. Des essais avec NO^3Na n'ont pas été faits.

Dans un but de comparaison, il est indiqué que la Commission Américaine a décidé que 10 mgr. par hectogramme est la quantité maximum de chlore présent, tandis que Murray propose 5 mgr. par hectogramme dans les préparations de soude et de potasse les plus pures, et 25 mgr. par hectogramme dans les préparations de NaOH et KOH pures. Merck propose 6 et 30 mgr. par hectogramme respectivement.

Sulfates.

Diluer 30 cm³ de solution A avec environ 20 cm³ d'eau, et alors ajouter HCl concentré jusqu'à réaction nettement acide légèrement dépassée. L'excès d'HCl ne doit pas être supérieur à 0 cm³ 5. Ajouter 1 cm³ de $BaCl^2$ N. Laisser reposer vingt-quatre heures. Il y aura alors un précipité clair de sulfate de Ba, pourvu que l'acide sulfurique présent corresponde à **4 mgr. SO^4 pour 100 gr. d'hydroxyde.**

La méthode de traitement proposée a montré qu'elle constitue la méthode permettant de déceler le plus rapidement les plus faibles quantités d'acide sulfurique. Dans un but de comparaison, des solutions peuvent être utilisées si on le désire, bien que sans avantage spécial, car c'est ici une question d'observation de la quantité actuellement déposée et non le trouble de la solution. Si des solutions de comparaison sont utilisées, elles doivent être équivalentes à l'essai analytique en ce qui concerne l'acidité et la teneur en sel, car à la fois ces deux facteurs sont d'importance considérable pour l'exactitude de la réaction.

La méthode proposée permet d'estimer 4 mgr. SO^4 dans 100 gr. d'hydroxyde.

Phosphates.

Solution molybdique. — 100 gr. de molybdate d'ammoniaque pur sont dissous dans 280 cm³ d'ammoniaque (poids spécifique 0,97) et 300 cm³ de cette solution sont versés, par agitation énergique, dans 700 cm³ d'acide nitrique (d : 1,21) et le mélange est alors laissé au repos pendant vingt-quatre heures (teneur en MoO^3 environ 0,8 %).

On dilue 20 cm³ de la solution A (100 gr. pour 500 cm³) à 50 cm³. A 5 cm³ de la solution diluée dans un tube à essai (2 cm. de diamètre) ajouter le nombre de cm³ d'NO^3H N correspondant à l'alcalinité totale de 0,4 gr de l'échantillon, compléter à un volume de 17 cm³ 5 et ajouter 2 cm³ 5 de solution molybdique. Après chauffage au bain-marie à 50°C, pendant dix minutes, abandonner la solution pendant vingt-quatre heures.

En regardant suivant la longueur à travers la solution sur fond noir, on ne doit voir aucun anneau jaune sur les parois.

Au moyen de la méthode proposée, on peut, dans des solutions contenant NO^3K, déceler environ 0 mgr. 03 PO^4 ; dans des solutions contenant NO^3Na, environ 0 mgr. 035, correspondant à une teneur de 8 mgr. PO^4 par hectogramme KOH et 9 mgr. PO^4 par hectogramme NaOH.

En ce qui concerne le volume et le diamètre du tube à essai, nous renvoyons aux « Chlorures ».

Pour la force et la quantité de solution molybdique, le chauffage et la période de repos, nous renvoyons aux publications de :

A) *Det Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter 7 Raekke Naturvidenskab og Mathemat Afdeling,* 2, 4 (1905).

B) *Zeitschr. für anal. Chemie,* 45, 273 (1906).

C) *The Analyst,* 34, 392 (1909).

Nous présumons que la méthode proposée par Murray et Merck ne convient pas à cet objet. Un précipité est produit par une plus faible quantité de phosphates que celle indiquée par Murray. Un excès d'acide nitrique contrarie l'apparence de la réaction, de toute manière dans les solutions contenant $NaNO^3$.

Par voie de comparaison, il est indiqué que Murray tolère 40 mgr. P^2O^5 par kilo dans les préparations de KOH et NaOH les plus pures, ce qui correspond à 5 mgr. 3 PO^4 par hectogramme KOH ou NaOH.

Métaux lourds.

25 cm³ de solution A (5 gr. NaOH) sont complètement neutralisés et dilués à 50 cm³. La solution est acidifiée par une goutte d'HCl 4N et est alors saturée avec H^2S gaz. S'il y a un métal lourd présent, comme, par exemple, argent, plomb, cuivre, le liquide s'assombrira par les sulfures colloïdaux.

L'exactitude de l'essai (si l'épaisseur de la couche est approximativement 10 cm.) est ce qui suit : grossièrement 1 mgr. dans 100 gr. NaOH.

Fer.

Si l'essai pour les métaux lourds est positif, la présence du fer sera indiquée par l'essai à l'aluminium. Avant de précipiter les phosphates, ajouter un peu d'eau oxygénée

et chauffer le mélange. En traitant le dépôt de phosphate avec de la soude et après filtration de l'aluminate de Na, le fer reste comme résidu sous forme d'hydroxyde brun. Quand la teneur est 1 mgr. Fe^2O^3 (dans 20 gr. soude), la réaction est particulièrement nette.

Par cette méthode, on peut déterminer moins de 3 mgr. 5 de fer dans 100 gr. de soude.

Si l'essai pour les métaux lourds est négatif, l'essai pour le fer peut être effectué de la manière suivante :

25 cm³ de solution A (5 gr. NaOH) sont presque neutralisés et saturés avec de l'H^2S, L'ammoniaque est alors ajoutée jusqu'à réaction alcaline. S'il y a du fer, la solution devient grisâtre foncé. L'exactitude de l'essai (l'épaisseur de la couche étant 10 cm.) est environ 0 mgr. 5 de fer dans 100 gr. NaOH.

Silice.

100 cm³ de solution A (20 gr. NaOH) sont neutralisés avec HCl concentré, filtrés si nécessaire, après quoi on ajoute 10 cm³ d'acide en excès. La solution est alors évaporée dans une capsule de platine et le résidu chauffé pendant une heure à 120°. Après refroidissement, on traite par 10 cm³ d'HCl concentré et laisse reposer pendant quinze minutes. On ajoute alors 100 cm³ d'eau chaude. Quand NaCl est complètement dissous, on verse dans un petit becher et on verra la silice sous forme d'un dépôt de poussière légère dans le liquide. Si 4 mgr. SiO^2 sont présents, le précipité sera assez nettement observé, tandis que s'il y a seulement 1 mgr. le dépôt ne peut être observé que sous des conditions de lumière très favorables. Dans le dernier cas, cependant, quand on a laissé déposer les particules (ce qui demande plusieurs heures), la réaction peut aussi être facilement observée.

La filtration peut aussi s'effectuer sur un filtre (5 cm. diamètre) lavé, séché, chauffé dans un creuset de porcelaine et pesé et on obtient alors une augmentation de poids de 1 mgr. approximativement pour une teneur de 1 mgr.

L'exactitude de l'essai est la suivante : approximativement 5 mgr. SiO^2 dans 100 gr. NaOH.

Aluminium.

Le filtrat de la silice (20 gr. NaOH) teinté avec du méthylorange, est neutralisé par l'ammoniaque concentrée jusqu'à coloration jaune ; on ajoute alors 3 cm³ de solution saturée de PO^4HNa^2, car l'aluminium possède une tendance moindre à rester en solution colloïdale quand il est précipité sous forme de phosphate. En plaçant dans un bain d'eau bouillante, d'une demi-heure à une heure, les phosphates de fer, aluminium et de Ca seront vus sous forme de précipité floconneux. La filtration est alors effectuée au moyen d'un filtre durci, lisse, le dépôt étant soigneusement lavé deux ou trois fois. Le précipité est placé dans un creuset de porcelaine au moyen d'un jet de pissette de 10 à 20 cm³ d'eau. Ajouter une goutte d'acide sulfurique concentré. Après un léger chauffage, la totalité est en solution. Ajouter une teinte de méthylorange et neutraliser avec NaOH à 5 % dont on ajoute 5 cm³ par la suite. Evaporer dans un bain d'eau bouillante à environ 5 cm³, jusqu'à ce que l'hydroxyde de fer soit précipité, filtrer, à travers l'appareil à filtration qui a déjà été utilisé, dans un tube à essai, ajouter 1 cm³ de solution saturée de Na^2HPO^4 et neutraliser avec l'acide acétique à 5 %, dont on ajoute 5 cm³ par la suite.

Le tube à essai est alors placé dans un bain d'eau bouillante et en quelques minutes on trouve l'Al entièrement déposé sous forme de phosphate.

S'il y a une teneur de 1 mgr. Al^2O^3, il y aura un dépôt très net.

Une teneur inférieure à 2 mgr. 5 d'aluminium dans 100 gr. de NaOH peut être estimée.

Calcium.

Neutraliser 20 cm³ de solution A (4 gr. NaOH) avec HCl jusqu'à réaction faiblement acide. Ajouter 10 cm³ de solution saturée d'oxalate d'ammoniaque et neutraliser avec l'ammoniaque concentrée, dont on ajoute 5 gouttes en excès. On observe le processus de neutralisation au

moyen de méthylorange. La solution résultante est alors diluée entre 50 et 60 cm³, puis placée, pendant une demi-heure à une heure, dans un bain d'eau bouillante. L'eau évaporée est remplacée pour éviter la précipitation de l'oxalate de Na. La réaction est apparente quand il y a 0,2 à 0 mgr. 4 CaO en présence.

L'exactitude de l'essai est approximativement de 5 mgr. Ca dans 100 gr. NaOH.

Ammoniaque.

Réactif : 50 gr. IK dissous dans 50 cm³ d'eau bouillante, et à cette solution on ajoute la quantité juste suffisante de solution saturée de chlorure mercurique pour qu'une très faible quantité d'iodure mercurique reste insoluble (20 à 25 gr. $HgCl^2$). La solution est filtrée et le filtrat mélangé à une solution de 150 gr. potasse dans 300 cm³ eau bouillante, après quoi le tout est dilué avec de l'eau bouillante à 1 litre. On fait une addition postérieure de 5 cm³ de solution saturée de chlorure mercurique et on abandonne jusqu'à précipitation complète. Le liquide clair au-dessus du dépôt est alors prêt pour l'usage.

Essai. — A 300 cm³ d'eau, on ajoute, en même temps qu'une petite quantité de pierre ponce, 1 à 2 cm³ de solution de soude à 10 %. On distille 150 cm³ qu'on néglige tandis qu'on recueille 50 cm³ qui sont mélangés avec 1 cm³ de réactif de Nessler, comme ci-dessus. Pendant une demi-heure, la solution doit rester tout à fait incolore.

La cornue contenant le reste de la solution distillée est refroidie sous un courant d'eau. 200 cm³ de solution A sont alors ajoutés et l'ensemble de nouveau distillé, de sorte que nous obtenons deux échantillons de 50 cm³ chacun. Ils sont alors essayés avec le réactif. La présence de 0 mgr. 01 N comme ammoniaque donne une réaction nette.

L'exactitude dépend de la composition du réactif. La méthode proposée permet de déceler 0 mgr. 05 ammoniaque dans 100 gr. d'hydroxyde. Dans un but de comparaison, une solution convenable de chlorure d'ammonium pur peut être utilisée. On y ajoute directement le réactif.

Acide nitrique.

L'essai donné dans « Murray's Standards and Tests for Chemical Reagents » aussi bien que celui dans « Merck's Prüfung der Chem. Reagenzien » avec l'indigo comme réactif, peut être considéré comme incertain. D'autres essais ne peuvent être indiqués en ce moment.

Nitrites.

Réactif : 0 gr. 5 métaphénylènediamine sont dissous dans 10 cm³ SO^4H^2 2N, après quoi la solution est diluée à 100 cm³.

Essai. — Neutraliser 10 cm³ de solution A avec l'acide sulfurique dilué, en refroidissant. Acidifier avec 5 cm³ SO^4H^2 2N et diluer avec de l'eau à un volume de 40 cm³. Ajouter 1 cm³ du réactif à la solution froide et alors abandonner le mélange pendant une heure environ : s'il se produit une coloration jaune brun, on conclut à la présence d'environ 1 mgr. NO^2 pour 100 gr. hydroxyde.

La raison pour laquelle cette méthode est préférée à la méthode généralement employée, c'est-à-dire avec l'iodure de Zn amidonné, est que la réaction avec la m. phénylènediamine est spécifique des nitrites, ce qui n'est pas le cas pour la réaction à l'iodure de zinc.

La réaction dépend dans une certaine mesure du degré de concentration des sels et des acides. Si on utilise des solutions de comparaison, il est par conséquent désirable de s'assurer que lesdites solutions sont approximativement du même degré de concentration en acides et en sels que les solutions à essayer.

Cette méthode permet une detection exacte de 1 mgr. de NO^2 dans 100 gr. hydroxyde.

Nous donnons plus bas les raisons qui nous ont poussé à suggérer des méthodes pour la détermination séparée de l'ammoniaque et des acides nitreux et nitrique dans les hydroxydes, au lieu de combiner ces trois substances dans un même groupe, comme on le fait généralement quand on estime la quantité d'ammoniaque formée par réduction convenable, comme par exemple par emploi de l'alliage de Devarda.

Si les métaux ou les alliages métalliques pour la réduction ne sont pas absolument exempts d'azote, le résultat de l'essai n'est pas concluant, à moins qu'il ne soit possible, au moyen d'expériences spéciales, de trouver quelle proportion d'azote provient de l'intermédiaire réducteur. La poussière de zinc, et plus particulièrement la poudre de fer (Ferrum reductum), contiennent invariablement de l'azote, tandis que l'alliage de DEVARDA n'est pas toujours exempt d'azote, spécialement quand il est sous forme d'une poudre.

On doit reconnaître d'ailleurs, par exemple, que dans certains cas il n'y a pas de différence quoique l'acide nitrique soit présent, bien que dans les mêmes cas la présence d'acide nitreux rende le réactif sans valeur.

RAPPORT PRÉSENTÉ PAR M. S. P. L. SÖRENSEN

Oxalate de Sodium

On recherche dans l'oxalate sodique :

1° L'eau (a° hygroscopique et b° de crépitation) ;

2° Le carbonate de sodium ou l'oxalate sodique acide ;

3° Les impuretés inorganiques ;

4° Les impuretés organiques.

Les *quantités les plus faibles,* dont les *essais prescrits plus bas permettent de constater la présence,* sont les suivantes :

1° *a)* Eau hygroscopique.— La limite est déterminée par le degré de précision de la pesée.

b) Eau de crépitation. — La limite n'a pas été déterminée, mais en tout cas elle est de *beaucoup* inférieure à 10 mgr./hgr. ;

2° Carbonate et oxalate acide :

a) Carbonate. — 2 à 4 mgr./hgr.

b) Oxalate acide. — 1,5 à 3 mgr./hgr. ;

3° Impuretés inorganiques :

a) Chlore, sulfate, métaux lourds, fer. — Voir sous la rubrique Hydroxyde de sodium.

b) Résidu insoluble d'ignition. — La limite est déterminée par la précision de la pesée.

c) Potassium. — Moins de 4 mgr./hgr. ;

4° Impuretés organiques : la limite n'a pas été déterminée numériquement.

Les doses employées pour les essais prescrits ci-dessous ont été toutes déterminées en vue d'atteindre le degré de précision nécessaire et suffisant.

Les *teneurs maxima admissibles en ces impuretés* sont les suivantes :

1° *a)* Eau hygroscopique. — 10 mgr./hgr.

b) Eau de crépitation. — Nulle.

2° *a)* Carbonate. — 40 mgr./hgr.

b) Oxalate acide. — 30 mgr./hgr.

3° Impuretés inorganiques :

a) Chlore. — Moins de 0,4 mgr./hgr.

b) Sulfate. — Moins de 5 mgr./hgr. SO^{r}_{3}.

c) Métaux lourds. — 1 mgr./hgr.

d) Résidu insoluble d'ignition. — 10 mgr./hgr.

e) Potassium. — 4 mgr./hgr. ;

4° Impuretés organiques :

La valeur quantitative de cet essai n'a pas été déterminée.

En faisant l'addition de ces quantités d'impuretés tolérées, on aura le taux total d'impuretés indiqué ci-après (puisque le carbonate, l'oxalate acide et le potassium n'y entrent que pour une fraction du poids) :

Eau	10 pour cent mille
Carbonate.	8,1 —
Oxalate acide	12,1 —
Chlorure sodique	0,8 —
Sulfate —	7 —
Résidu insoluble d'ignition.	10 —
Métaux lourds.	1 —
Potassium.	1 —
Au total.	50 pour cent mille

Autrement dit, la plus grande erreur dont il puisse être question quand, en utilisant l'oxalate, on *ne tient pas compte* des impuretés, est égale à 1/2000. Mais une fois que l'on a déterminé les impuretés, on pourra en faire entrer en ligne de compte la totalité, et l'erreur pourra alors être facilement réduite à moins de 1/10 de ladite fraction.

Voici la marche à suivre pour exécuter les essais :

1° *Eau.*

L'oxalate sodique entièrement déshydraté n'est pas hygroscopique ; mais au contact de l'air il se recouvre, comme les autres corps secs, d'une mince couche d'humidité, qu'on peut aisément faire disparaître par dessiccation dans une étuve ordinaire ; l'eau de décrépitation, par contre, ne s'élimine qu'au-dessus de 200°.

a) *Recherche d'eau hygroscopique.* — Par dessiccation dans l'étuve à l'eau bouillante pendant vingt-quatre heures, 10 gr. de l'oxalate sodique pesé dans un verre à tare ordinaire (un verre analogue doit être séché simultanément et doit servir de tare dans tous les dosages) ne doivent pas perdre plus d'un milligramme (1/10000 du poids) : lorsqu'ensuite on fait séjourner l'oxalate au-dessus d'eau, il ne doit pas réabsorber plus d'un milligramme d'humidité (1).

b) *Recherche d'eau de décrépitation.*— 5 gr. de l'échantillon sont introduits dans une éprouvette étroite et bien propre, qu'on a préalablement portée au rouge puis refroidie. Après l'avoir fait séjourner pendant une couple d'heures dans l'étuve à une température de 90° à 100°, on ferme l'éprouvette chaude avec un bouchon de liège muni d'un tube garni de chlorure de calcium, et l'on fait refroidir complètement. Si alors on chauffe avec précaution jusque vers le rouge, sur une flamme ouverte, la partie inférieure de l'éprouvette, il ne faut pas pouvoir observer trace de liquide à sa partie supérieure.

2° *Recherche de carbonate sodique ou d'oxalate sodique acide.*

En faisant barboter de l'air pur et exempt d'acide carbonique, on fait bouillir 200 cm³ d'eau dans un matras conique en quartz ou en verre Durax. Après avoir ainsi réduit le volume à 150 cm³, on ajoute 0 cm³ 2 de solution de phénolphtaléine (solution alcoolique à 1 %) et 4 gr. d'oxalate de sodium. L'on continue à faire bouillir pendant dix minutes, puis on fait refroidir jusqu'à la température du laboratoire, en maintenant le courant d'air. La solution d'oxalate pure doit avoir une teinte rose équivalent à celle due à 6 % de phénolphtaléine transformée. (On préparera un témoin possédant cette teinte en ajoutant 0 cm³ 2 de solution de phénolphtaléine à 10 cm³ n/10 NaOH dilués à 150 cm³, puis diluant 9 cm³ de cette solution jusqu'à 150 cm³.)

Chaque centimètre cube d'acide ou d'alcali normal au centième qui est exigé pour provoquer dans la solution d'oxalate la teinte rose du témoin, indique la présence, approximativement, de 0,04 % de $NaHCO^3$ et de 0,03 % de $NaHC^2O^4$.

(1) Voir *Comptes-rendus du Laboratoire Carlsberg*. Vol. 9 p. 176 (1905).

La solution d'oxalate sodique doit prendre la teinte du témoin par l'addition de 1 cm^3 tout au plus d'acide ou d'alcali au centième.

3° *Recherche d'impuretés inorganiques.*

5 gr. d'oxalate sodique dans 100 gr. d'eau bouillante doivent donner une solution parfaitement limpide.

On fait décomposer 5 gr. d'oxalate dans un creuset en platine, de préférence à l'aide d'une lampe à alcool (le gaz d'éclairage contenant toujours du soufre) ; puis, après avoir dissous le carbonate ainsi obtenu dans de l'acide nitrique faible et exempt de chlore, on filtre la solution pour en séparer le charbon formé. Dans la solution, il ne faut alors pas pouvoir déceler d'acide chlorhydrique au moyen de nitrate d'argent.

De même, on fait dissoudre la cendre de 5 gr. d'oxalate dans de l'acide chlorhydrique faible, et dans cette solution le chlorure de baryum ne doit pas pouvoir révéler d'acide sulfurique.

Quant à la rigueur de ces épreuves, voir les prescriptions relatives à KOH et NaOH.

Après avoir fait décomposer 10 gr. de l'oxalate dans un creuset de platine, on fait disparaître toute trace de charbon en chauffant de manière que le carbonate sodique se concrète mais n'entre pas en fusion complète. Le résidu, en se dissolvant dans l'eau chaude, doit donner une solution tout à fait limpide ; tout au plus, il ne doit rester qu'une trace d'oxyde de fer ne pesant pas plus de 0 mgr. 5. On filtre la solution si cela est nécessaire, et la sursature d'acide chlorhydrique autant que possible exempt de fer ; ensuite, on la fait évaporer dans une capsule en platine au bain-marie, et enfin on soumet le résidu à une dessiccation de deux heures à 120°. Il doit alors donner une solution aqueuse limpide, laissant tout au plus un reste insoluble de 0 mgr. 5 et remplissant les conditions suivantes :

a) Avec le sulfocyanure de potassium, ne donner de réaction que pour une trace de fer.

b) Saturée d'hydrogène sulfuré et puis d'eau ammoniacale, ne prendre qu'une teinte verdâtre et ne pas produire de dépôt.

c) En présence de cobaltinitrite de sodium, d'après le procédé de E. Biilmann (1), ne pas donner de réaction pour le potassium.

4° *Recherche d'impuretés organiques.*

Dans une éprouvette bien propre et préalablement portée au rouge, contenant 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré pur et exempt de poussière, on chauffe 1 gr. d'oxalate sodique. Le sel ne devra communiquer à l'acide sulfurique qu'une teinte très légèrement brunâtre.

Littérature. — S.-P.-L. Sörensen : *Bulletin de l'Académie Royale de Danemark,* 1901, pp. 191 et suivantes. — *Comptes rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg* 1905, 9, pp. 136 et suivantes. — *Zeitschrift für analytische Chemie,* 1903, 42, p. 333, 512, et William Blum : *Bulletin of the Bureau of Standards,* 1912, vol. 8, n° 4.

RECHERCHE DU POTASSIUM DANS L'OXALATE DE SODIUM ET DANS LA SOUDE CAUSTIQUE

M. le Professeur EINAR BIILMANN et Mlle KARIN THAULOW, Ingénieur-chimiste

Pour la recherche de potassium, on se sert du réactif cobaltinitrite de sodium à l'aide duquel on peut constater la présence du potassium par la précipitation du composé $K^2NaCo(NO^2)^6$.

D'abord, il faut remarquer que les quantités de potassium qui donnent une précipitation

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie, 39*, p. 284 (1900).

visible avec ledit réactif, dépendent non seulement de la concentration de l'ion potassium dans la solution à examiner, mais aussi de beaucoup d'autres circonstances. En conséquence, il faut bien définir comment appliquer le réactif. Voilà pourquoi nous ne pouvons pas recommander d'employer pour la recherche des solutions acidulées avec de l'acide acétique, mais que nous nous sommes décidés à recommander le procédé suivant :

1° *Recherche du potassium dans l'oxalate sodique.*

1 gr. 34 d'oxalate sodique (0,01 mol) sont décomposés dans un creuset de platine de façon que l'on fasse disparaître toute trace de charbon. Le résidu est dissous dans de l'eau chaude et on ajoute un excès d'acide chlorhydrique pur, évapore au bain-marie, dans une capsule de platine et chauffe le résidu à une température assez élevée pour chasser les dernières traces d'acide chlorhydrique. Puis on dissout le sel formé dans 5 cm³ d'eau et ajoute à la solution *froide* 2 cm³ d'une solution *froide* de 10 gr. de cobaltinitrite de sodium dans 25 cm³ d'eau *froide*. Si le mélange ne reste pas limpide pendant une heure, l'oxalate de sodium contient plus de 0,00006 équivalent de potassium pour 1 équivalent de sodium, c'est-à-dire 3 mgr. 5 de potassium sur 100 gr. d'oxalate sodique.

Pour la recherche des préparations qui ne restent pas limpides pendant une heure, il faut juger la quantité de potassium par comparaison avec des mélanges d'une solution 4-normale de NaCl pur et 0,1, 0,2, 0,4 etc. cm³ d'une solution 0,01-normale de KCl. La présence de 0,0001 équivalent de potassium pour 1 équivalent de sodium, c'est-à-dire 5 mgr. 8 de K sur 100 g. d'oxalate sodique, produit une précipation extrêmement faible.

Nous avons examiné un échantillon d'oxalate sodique de commerce contenant moins que la quantité infime de potassium indiquée ci-dessus.

Il faut suivre exactement les indications que nous venons de décrire. Si l'on se sert, par exemple, de l'acide nitrique au lieu de l'acide chlorhydrique, la réaction est bien moins sensible.

2° *Recherche du potassium dans la soude caustique.*

Il va sans dire que la méthode peut être également employée quand il s'agit de l'examen de la soude caustique. Nous avons examiné deux échantillons de ce composé, dont l'un était NaOH provenant du sodium métallique. Dans tous les deux, nous avons constaté la présence d'une quantité de potassium plus grande que 0,0001 équivalent pour 1 équivalent de sodium, c'est-à-dire 9 mgr. 8 de K sur 100 gr. de NaOH.

NOTE PRÉSENTÉE AU NOM DU NATIONAL RESEARCH COUNCIL, DIVISION OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY (États-Unis)

Par M. W. D. COLLINS, Professeur.

Les spécifications pour la potasse, la soude et l'oxalate de sodium, que j'étais chargé de présenter au dernier *Congrès de l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée,* furent élaborées par les membres actuels du Comité des Réactifs Types de l'*American Chemical Society*.

Le Comité avait les résultats d'essais des produits chimiques poursuivis par le Bureau de Chimie du Département de l'Agriculture, ces douze dernières années. Il avait aussi les résultats d'essais faits au Bureau of Standards. Puisque ces essais comprennent tous les produits chimiques étudiés au cours régulier du travail des Bureaux, ils représentaient les degrés qu'ont

pu franchir différentes manufactures des États-Unis pendant une période de plusieurs années. Le Dr Rosin et M. Farr ont une grande connaissance de la qualité des produits chimiques qui ont été étudiés par les Compagnies avec lesquelles ils ont été en relation.

Ils ont aussi une expérience personnelle des types de pureté que ces Compagnies peuvent maintenir dans les produits chimiques qu'elles vendent.

Les membres de la Commission n'ont fait aucun essai spécial sur les points que vous avez indiqués.

A une réunion du Comité des Réactifs Types, le 29 Décembre 1924, les spécifications qui vous ont été envoyées furent légèrement revisées pour présentation à l'*American Chemical Society* à la réunion d'Avril dernier, et certains sujets furent assignés à des membres du Comité pour plus amples études. Le Comité exprime le désir de l'addition d'une enquête et d'investigations pour un essai concernant le phosphate dans la soude et la potasse.

La limite de la teneur du potassium dans l'oxalate de sodium doit être fixée par les membres du Comité.

Dans les Types et Essais que nous vous avons envoyés, deux sortes de limites furent établies.

Pour la concentration des réactifs et pour certaines impuretés, le Comité a établi des limites définies.

Il semblait que d'autres méthodes que celles prescrites puissent être employées par certains analystes, ce qui a peu d'importance aussi longtemps que l'emploi de la méthode donne des résultats précis. Dans les autres méthodes, il semblait préférable de prescrire que le réactif subisse l'essai donné sans garantir exactement la quantité d'impureté représentée par le type. En général, on admet que la présence du réactif n'a pas d'action sur l'essai de l'impureté. On sait que cette supposition n'est pas exacte pour tous les essais. Cependant, les limites de ces types purent être approximativement fixées.

J'exprime le vœu que l'expression de la quantité de carbonate de sodium ou de potassium dans les hydroxydes soit donnée en milligrammes par 100 gr. de réactifs. Pour les autres impuretés, je donne les quantités de la façon dont vous le demandez.

Limites d'impuretés pour les Réactifs

	Potasse		Soude		Oxalate de Sodium
	Milligrammes par 100 grammes				
Chlorures	à peu près	10	à peu près	10	2
Sulfures		5		5	1
Métaux lourds		0		0	—
Fer	à peu près	2		2	1
Précipitation par l'ammoniaque (silice, etc.)		20		20	—
Azote		1		1	—
Sodium	à peu près	1000		—	—
Potassium		—		—	?
Insoluble		—		—	10
Humidité		—		—	10
Acidité en $NaHC^2O^4$		—		—	22
Alcalinité en Na^2CO^3		—		—	21
Impuretés organiques		—		—	Traces

NOTE DE M FRANCIS CARR A M. KLING

Nous avons pris en grande considération les vœux exprimés dans votre lettre, et autant que nous nous croyons capables de le faire, nous avons donné des explications et des commentaires concernant chacun des essais en expliquant les raisons pour lesquelles les conditions particulières de l'essai sont choisies.

Nous regrettons que les difficultés extrêmes de l'exécution de déterminations exactes des quantités dans nombre d'essais limites proposés, nous obligent à vous demander de nous excuser dans beaucoup de cas, de ne pas donner, dans des termes exacts, la quantité maximum d'impureté permise. Notre opinion est qu'il ne serait pas scientifique de nous commettre à donner des chiffres exacts, avant que des recherches plus étendues et plus détaillées que celles que nous sommes capables de poursuivre n'aient été effectuées.

Acide chlorhydrique.

Apparence et couleur. — L'acide doit être clair et incolore.

Détermination. — Il doit contenir en poids 35 % d'acide chlorhydrique HCl qu'on détermine en ajoutant 3 ou 4 gr. d'acide à 50 cm² d'eau et titrant avec soude normale avec le méthylorange comme indicateur.

Tolérance. — L'acide contenant entre 34 et 36 % en poids d'HCl peut être accepté comme conforme à ce type .

Résidu à l'évaporation et à la calcination. — 50 cm² de l'acide seront évaporés à sec dans une capsule de Pt au bain-marie et le résidu chauffé à 600° C. est pesé. Le résidu ne devra pas excéder 1 mgr. pour 100 cm².

Acide sulfurique. — 50 cm³ de l'acide seront évaporés jusqu'à 5 cm³ environ. Le résidu est dilué avec de l'eau à 50 cm³, chauffé à ébullition et additionné alors de 5 cm³ de solution $BaCl^2 \frac{N.}{10}$

Il ne devra y avoir aucun précipité après vingt-quatre heures de repos.

Métaux lourds. — 10 cm³ de l'acide sont dilués avec 50 cm³ d'eau et mélangés avec 50 cm³ d'une solution d'H^2S fraîchement pré-

Commentaires.

Le méthylorange a été choisi comme indicateur parce que sa zone de virage se trouve sur la partie rectiligne de la courbe de neutralisation de HCl et de NaOH et aussi parce que sa portée est du côté acide de la neutralité, par conséquent il ne sera pas aussi influencé par CO^2 qu'un indicateur de P_H supérieur.

La large tolérance (34-36 %) fut choisie par suite de la tendance de l'HCl à la volatilisation. Elle est considérée comme convenant à tous les buts pratiques.

La température de calcination, 600°, fut considérée comme suffisamment élevée pour une calcination complète, et comme une limite supérieure nécessaire pour éviter la volatilisation des halogénures alcalins.

La limite pourrait être exprimée :

« Le résidu ne devra pas excéder 1 mgr. pour 100 cm² ».

Cette limite est fondée sur un grand nombre de déterminations et correspond à ce qu'un étalon peut pratiquement atteindre.

Cet essai effectué dans les conditions prescrites a été reconnu comme constituant dans un grand nombre de déterminations, une méthode pratique, et le titre proposé, facile à atteindre pratiquement.

Ces conditions sont observées par beaucoup de travailleurs et considérées comme acceptables par tous les chimistes.

parée. Il ne doit y avoir aucun assombrissement de la couleur quand on compare avec un mélange à parties égales d'eau distillée et de solution d'H^2S et qu'on observe dans un verre de Nessler à travers une épaisseur de 10 cm.

Chlore libre. — 5 cm³ de l'acide sont dilués avec 45 cm³ d'eau, puis on additionne de 1/2 cm³ de solution d'iodure de zinc à 1 % et 2 cm³ de solution d'amidon.

La liquide est alors agité ; il ne doit se développer aucune coloration bleue durant cinq minutes.

Ceci est basé sur un grand nombre de déterminations et est considéré comme un titre facile à atteindre pratiquement.

Fer. — 5 cm³ de l'acide sont dilués avec 50 cm³ d'eau et on ajoute 2 cm³ de solution de ferrocyanure de potassium à 5 % fraîchement préparée.

La coloration donnée en trente minutes, ne doit pas être supérieure à celle produite par 10 cm³ d'une solution de chlorure ferrique contenant 0,0001 gr. de fer pour 100 cm³.

Ceci est fondé sur un grand nombre de déterminations et est considéré comme un titre qu'on peut atteindre pratiquement.

Tolérance : 0,2 mgr. fer pour 100 cm³.

Arsenic. — L'arsenic ne devra pas dépasser 0,04 pour un million calculé en oxyde arsénieux As^2O^3. L'essai sera fait comme il suit : à 50 cm³ de l'acide, on ajoute 0,5 cm³ de solution de brome (exempte d'arsenic) et évapore au bain-marie, jusqu'à réduction du volume à 15 cm³.

On ajoute 50 cm³ d'eau chaude, puis 0 cm³ 5 de chlorure stanneux (exempt d'arsenic) et applique l'essai de Marsh, Berzélius ou de Gutzeit, au liquide pendant trente minutes.

Les conditions établies pour cet essai l'ont été avec beaucoup de soin et de réflexion et sont considérées comme rencontrant la pratique de beaucoup de chimistes.

Solution de brome : 30 gr. de brome, 30 gr. de KBr, et eau jusqu'à 100 cm³.

Chlorure stanneux : 30 gr. $SnCl^2$, 100 cm³ HCl, 80 cm³ eau. Evaporer à 100 cm³ et filtrer à travers un papier fin.

Sulfites. — A 50 cm³ d'eau, ajouter 0 cm³ 05 de solution d'iode N/10 et 2 cm³ de solution d'amidon.

Diluer l'iode amidonnée. La coloration bleue doit persister après agitation.

On peut ajouter :

La tolérance n'excède pas 3 mgr. de SO^2 pour 100 cm³.

Chlorure de sodium.

Sel blanc cristallisé ; une solution de 5 gr. dans 50 cm³ d'eau devra être incolore et neutre et ne devra présenter aucun trouble quand on l'observera dans un verre de Nessler à travers une épaisseur de 10 cm.

Détermination. — 5 gr. ne doivent pas perdre plus de 5 mgr. quand on sèche à 100° jusqu'à poids constant ; 0 gr. 2 dissous dans 100 cm³ d'eau, on ajoute quelques gouttes de

Cet essai est basé sur un grand nombre de dosages et il est considéré comme un type qu'on peut atteindre pratiquement.

chromate de K et on titre avec une solution de nitrate d'argent N/10. On doit trouver au moins 99,9 % de chlorure de sodium.

Sulfates. — 5 gr. sont dissous dans 50 cm^3 d'eau avec addition de 1 cm^3 d'HCl et chauffés à ébullition. On ajoute 2 cm^3 d'une solution à 10 % de $BaCl^2$. On ne doit avoir aucun trouble en abandonnant pendant vingt-quatre heures.

2 cm^3 de solution de $BaCl^2$ à 10 %.

Une grande importance est attachée aux conditions de cet essai, en raison de la solubilité du sulfate de baryum dans le chlorure de sodium.

Bromures. — 2 gr. du sel sont dissous dans 10 cm^3 d'eau dans une capsule de porcelaine et on ajoute 0,1 cm^3 d'eau de chlore préparée en diluant un volume d'eau de chlore saturée avec 4 volumes d'eau. Il ne doit pas se produire de coloration jaune.

Basé sur un grand nombre de dosages et considéré comme un type qu'on peut atteindre pratiquement.

Iodures. — A une solution de 5 gr. du sel dans 20 cm^3 d'eau, on ajoute une goutte de chlorure ferrique à 5 % et 1 cm^3 de solution d'amidon.

Il ne doit pas se produire de coloration bleue.

Basé sur un grand nombre de dosages, et considéré comme un type qu'on peut atteindre pratiquement.

Ammoniaque. — 2 gr. dissous dans 20 cm^3 d'eau, on ajoute 1 cm^3 de réactif de Nessler.

Il ne doit pas y avoir de changement plus important que celui produit quand on ajoute 1 cm^3 de réactif de Nessler à 20 cm^3 de l'eau utilisée pour dissoudre l'échantillon.

Potassium. — 1 gr. dissous dans 10 cm^3 d'eau. On ajoute 5 cm^3 de solution de cobaltinitrite de sodium, abandonne vingt-quatre heures. Il ne doit pas se former de précipité.

La solution de cobaltinitrite de sodium est faite en mélangeant une solution d'acétate de cobalt, 10 gr. dans 25 cm^3 d'eau, et 5 cm^3 d'acide acétique à 33 %, avec une solution de nitrite de sodium, 20 gr. dans 40 cm^3 d'eau.

Alcalino terreux. — 2 gr. dissous dans 20 cm^3 d'eau ne doivent montrer aucun trouble par addition d'acide sulfurique dilué et repos de vingt-quatre heures.

2 gr. dissous dans 20 cm^3 d'eau ne doivent montrer aucun trouble par addition de quelques gouttes d'ammoniaque 5 N, 1 cm^3 d'oxalate d'ammonium N/10 et 1 cm^3 de solution de phosphate d'ammonium N/10 et repos de vingt-quatre heures.

Basé sur un grand nombre de déterminations et considéré comme un type qu'on peut atteindre pratiquement.

Fer. — 5 gr. sont dissous dans 50 cm^3 d'eau, on ajoute 2 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium à 5 % fraîchement préparée. La couleur, au bout de trente minutes, ne doit pas être supérieure à celle produite par 10 cm^3 d'une solution de chlorure ferrique à 0,0001 gr. de fer pour 100 cm^3.

Tolérance : 0,2 mgr. fer pour 100 cm^3.

Métaux lourds. — 10 gr. sont dilués avec 50 cm³ d'eau et mélangés à 50 cm³ de solution d'H^2S fraîchement préparée. Aucun assombrissement de la couleur ne doit s'observer quand on compare avec un mélange à parties égales d'eau distillée et de solution d'H^2S, observés dans un verre de Nessler à travers une épaisseur de 10 cm.

Ces conditions sont observées par la plupart des travailleurs et sont considérées comme acceptables par tous les chimistes.

Zinc

Arsenic. — Quand l'essai de GUTZEIT ou de MARSH-BERZÉLIUS est appliqué à 10 gr., en utilisant de l'acide exempt d'arsenic, on ne doit pas obtenir de tache ni de miroir en trente minutes.

Sensibilité et activité. — Quand on effectue un essai dans l'appareil de GUTZEIT et de MARSH-BERZÉLIUS, utilisant de l'acide exempt d'arsenic, avec addition de 0,002 mgr. d'acide arsénieux (As^2O^3), on doit obtenir une tache visible ou un miroir d'intensité normale.

On doit dégager un courant d'hydrogène constant.

Impuretés oxydables par le permanganate de K. — 10 gr. sont dissous dans un mélange d'eau et de 15 cm³ d'acide sulfurique concentré dans un récipient clos muni d'une valve. Le zinc devra se dissoudre entièrement, sans laisser de flocons noirs. Dès que la dissolution est complète, on ajoute du permanganate de potassium N/10-0,1 cm³ de cette solution devra donner une coloration rose permanente.

Soufre, phosphore, etc. — 1 gr. de zinc et 2 cm³ d'acide sulfurique concentré exempt d'arsenic, dilué à 10 cm³ avec de l'eau, sont placés dans un tube à essai étroit contenant un tampon de coton à sa partie supérieure.

A l'entrée du tube est placé un disque de papier filtre qui a été humecté avec une solution aqueuse de nitrate d'argent (1 :1) et séché. Après deux heures de réaction dans l'obscurité et dans une atmosphère exempte d'H^2S, le papier ne devra présenter aucune tache jaune ou noire.

Note. — Le zinc pour les essais d'arsenic doit satisfaire aux essais 1, 2 et 4 et le zinc en vue de réductions, doit satisfaire aux essais 3 et 4.

Commentaire général.

Les conditions et les détails généraux de cet essai sont considérés comme étant les plus universellement adoptés.

Depuis que cet essai a été proposé, nous avons rencontré de la difficulté à nous procurer du zinc de ce type et nous pensons que cet essai ne devra être retenu que suivant la facilité avec laquelle on pourra se procurer du zinc de ce type.

NOTE PRÉSENTÉE AU NOM DE LA GRÈCE

PAR M. C. ZÊNGHELIS, PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ D'ATHÈNES

Les quantités minima d'impuretés qu'on décèle dans le bichromate de potasse par les essais proposés sont, pour les :

Sulfates	500 mgr. K^2SO^4	dans 100 gr. de $K^2C^2O^4$
Chlorures	10 mgr. Chlore	—
Chaux.	50 mgr. CaO	—
Magnésie	10 mgr. MgO	—
Fer.	10 mgr. FeO	—
	580	

En ce qui concerne les quantités, les prises d'essai de $K^2C^2O^4$ (1 gr. resp. 2 et 3), furent choisies telles parce qu'elles sont suffisantes à démontrer les impuretés tolérées, d'une façon sûre et commode en même temps.

D'autre part, les quantités ajoutées de réactifs furent telles :

1° Pour la recherche des sulfates (30 cm³ d'HCl 1,12 sur 3 gr. $K^2C^2O^4$, parce qu'avec une moindre quantité de HCl il se forme un précipité même si le produit contient moins de 500 mgr. K^2SO^4 dans 100 gr. de $K^2C^2O^4$, le $BaSO^4$ étant plus soluble dans le HCl ;

2° Pour la recherche de la chaux, de la magnésie et du fer, la quantité ajoutée d'ammoniaque (10 cm³ D = 0,96) fut telle pour la démonstration de la magnésie. Si on n'en ajoute que 5 cm³, la quantité minimum de MgO ne donnant pas de précipité est environ de 30 mgr., et si on n'ajoute que 1 cm³ elle est supérieure à 40 mgr.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU CONSIGLIO NAZIONALE DI CHIMICA

PAR MME M. BAKUNIN, PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE NAPLES

Ammoniaque.

Le texte publié précédemment ne subit pas de changement ; toutefois, on fera remarquer qu'il y a lieu de corriger les données de COLLINS, qui sont mentionnées : il y manque l'indication du soufre total, tandis qu'à l'acide carbonique on a attribué la limite se rapportant au soufre. Exprimer les impuretés en mgr. comme il a été convenu.

Carbonate de soude.

Les essais de contrôle ont été exécutés sur des échantillons provenant de trois maisons différentes, et vendus sous la dénomination : « Purs pour analyses ».

Se basant sur ces essais de contrôle, on a établi les limites maxima pour les impuretés, en veillant à ce que le contrôle fût d'exécution facile, et sensible, soit par des réactions colorées, soit par des précipitations visibles, ou par des mesures volumétriques ou pondérales, réalisables avec les appareils d'usage courant. On peut appliquer les observations générales contenues dans le rapport sur l'iode.

L'absence de résidu insoluble rend inutile la recherche du calcium, du magnésium et du fer.

On laisse de côté la recherche des phosphates, des nitrates et des cyanures, parce que ces impuretés ne se trouvent pas dans la pratique.

La détermination de l'humidité est prescrite uniquement en vue des calculs analytiques, étant donné que toutes les limites de tolérance sont, par raison d'uniformité, ramenées au produit séché à 120°.

Le titre devra être déterminé au moyen de solutions chlorhydriques, contrôlées par la méthode de Sörensen.

Les limites de tolérance pour la teneur en potassium ont été fixées, en tenant compte de l'impossibilité d'obtenir économiquement du carbonate de soude exempt de sels de potassium, et en tenant compte, d'autre part, de ce que, sauf pour des cas spéciaux, les teneurs admises n'auront pratiquement aucune répercussion sur les données analytiques.

On propose la méthode au cobaltinitrite sodique, avec les modalités indiquées par Biilmann et Mlle Thaulow (Rapport de la Commission Danoise, Copenhague 1924).

Pour l'hydrate sodique, on a constaté une sensibilité de réaction plus grande que celle indiquée par Murray ; en effet, 50 cm³ de solution (comme cela aurait lieu dans le cours des opérations analytiques prescrites pour l'essai en question) exigent 0 cm³ 2 de solution N/100 de soude pour se colorer de façon permanente sous l'action de la phénolphtaléine, ce qui, ramené à 100 gr. de carbonate de soude, donne une limite de tolérance de 0 gr. 08 d'hydrate, et concorde avec ce que l'on sait sur la sensibilité de la phénolphtaléine comme indicateur.

Ayant trouvé dans un des échantillons de carbonate de sodium de petites quantités de bicarbonate, il convient de se livrer encore à des recherches concernant ce composé, qui ne doit pas être accepté parmi les impuretés tolérées.

Limite maximum d'impuretés, rapportée à 100 gr. de Na^2CO^3 séché à 120° C :

Substances insolubles dans l'eau	mgr.	0.00
Chlorures	—	3.00
Nitrates, cyanures, phosphates, sulfures et sulfites	—	0.00
Sulfates	—	4.5
Silicates	—	2.00
Bicarbonates	—	0.00
Hydroxyde de sodium	—	80.00
Potassium	—	7.3
Ammonium	—	0.00
Calcium, magnésium, fer	—	0.00
Métaux lourds	—	0.00
Arsenic	—	0.15

Titre.

On pèse 3 à 4 gr. de carbonate de soude et on sèche à 120°. La perte de poids correspond à la teneur en eau de cristallisation, qui ne doit pas être supérieure à 62,9 %.

Le résidu sec, dissous dans 50 cm³ d'eau, est titré au moyen d'acide chlorhydrique N/10 en présence de méthylorange. Le produit séché doit contenir au moins 99,8 % de Na^2CO^3.

Substances insolubles.

On dissout, dans de l'eau préalablement bouillie, 54 gr. de carbonate de soude à 10 molécules d'eau de cristallisation, et, de toute façon, la quantité correspondant à 20 gr. de carbonate sec, d'après la détermination de l'humidité ; on porte au volume de 200 cm³ toujours avec de l'eau bouillie, de façon à avoir une solution à 10 % (solution A). La solution doit être limpide.

Chlorures.

Une prise d'essai de 20 cm³ de la solution A, légèrement acidifiée par l'acide nitrique et additionnée de 1 cm³ de $AgNO^3$ N/10, ne doit pas donner de trouble plus intense que celui que donnent 0 mgr. 06 de Cl, dans les mêmes conditions (1 cm³ de solution de NaCl à 0,10 0/00).

Sulfures et sulfites.

1 cm³ de la solution A, ajouté à 20 cm³ de $AgNO^3$ N/10, à 60°C, précipite en blanc jaunâtre, sans noircir.

Sulfates.

40 cm³ de la solution A, acidifiée légèrement par l'acide chlorhydrique, sont portés à l'ébullition et additionnés de 0 cm³ 1 de solution N/1 de $BaCl^2$. Le précipité formé au bout de douze heures ne doit pas être plus abondant que celui qui se forme dans les mêmes conditions en présence de 0 mgr. 2 de SO^3 sous forme de sulfate de sodium (1 cm³ de solution de Na^2SO^4, $10H^2O$ à 0,8 0/00).

Silicates.

La solution de 20 gr. de carbonate cristallisé dans 20 cm³ d'eau et 30 cm³ de HCl concentré est évaporée au bain-marie dans une capsule de platine, et le résidu est séché à 120° pendant une demi-heure.

La masse est reprise par 3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 50 cm³ d'eau. Dans la solution, après un repos de quelques heures, le dépôt doit être à peine perceptible.

Hydrates de sodium et bicarbonates.

A 10 cm³ de la solution A on ajoute 50 cm³ de $BaCl^2$ environ N/1 et l'on porte à 100 cm³. 50 cm³ du filtrat ne doivent pas se colorer en rouge par l'addition d'une goutte de phénolphtaléine.

Si le bicarbonate est absent, la coloration doit apparaître par addition de 0 cm³ 2 de soude N/100.

Potassium.

La quantité correspondant à 1 gr. de carbonate sec est additionné de 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. La solution est évaporée et le résidu est chauffé jusqu'à élimination de l'acide chlorhydrique. Le sel formé est dissous dans 5 cm³ d'eau, et à la solution froide on ajoute 2 cm³ d'une solution froide, obtenue en dissolvant 10 gr. de cobaltinitrite de sodium dans 25 cm³ d'eau froide. Le mélange doit rester limpide pendant une heure.

Ammonium.

Environ 40 cm³ de la solution A, additionnés de 1 cm³ de la solution de NESSLER, ne doivent se colorer ni en jaune ni en brun.

Métaux lourds.

Environ 70 cm³ de la solution A, légèrement acidulée et saturée à chaud par H^2S, puis alcalinisée par NH^3, doivent rester limpides et incolores avant et après l'alcalinisation.

Arsenic.

30 gr. de carbonate cristallisé doivent donner un résultat négatif à l'essai de GUTZEIT.

Iode.

Les limites maxima admissibles pour les impuretés ont été fixées à la suite de l'examen de quatre échantillons provenant de quatre maisons différentes, et vendus sous la dénomination : « purs pour l'analyse ».

Dans l'établissement des limites, quand il ne s'agit pas de réactions colorées ni de précipitations, on s'en rapporte à la sensibilité des appareils ordinaires d'analyse, d'un usage courant dans les laboratoires.

A titre d'exemple, dans la fixation de la limite du résidu fixe, nous avons indiqué l'emploi de 10 gr. de substance pour avoir un résidu maximum de 2 mgr., en tenant compte de ce que, avec les balances d'analyse ordinaires, et sans avoir recours à des précautions spéciales, il est difficile de garantir une exactitude dépassant le mgr.

Des considérations analogues s'appliquent à la détermination du titre d'une substance déterminée, étant donné qu'il semble difficile que, dans une détermination volumétrique, on puisse garantir le résultat au delà de 1 0/00. C'est pourquoi nous avons substitué la valeur de 99,9 % à celle de 99,98 %, donnée, par exemple, par MURRAY.

A ce sujet, il y a lieu de faire une autre remarque. Quand on conseille de faire des contrôles

volumétriques, il importe de définir les substances servant à la préparation des solutions titrées, et les essais de pureté de ces substances fondamentales devront être décrits de façon à ce que l'on ne tourne point dans un cercle vicieux.

A cet effet, il semble indispensable de choisir les substances fondamentales de manière que le contrôle de leur titre puisse se faire :

a) Par pesée directe.

b) Par différence.

c) Par titrage comparé avec un produit purifié par l'opérateur, suivant des normes déjà établies.

Dans le rapport qu'elle a déposé l'année dernière, à Copenhague, la Commission Danoise a certainement été guidée par cette pensée, puisque pour l'oxalate de sodium, elle a spécifié les conditions de pureté d'après le cas *c)*.

Dans le cas de l'iode, il faut également tenir compte de ce point de vue, et choisir la substance de base pour l'iodométrie.

On peut choisir entre les substances suivantes :

1) Iode.

2) Biiodate de potassium.

3) Bichromate de potassium.

1) Si l'on choisit l'iode, on peut adopter le cas *b)* aussi bien que le cas *c)*. Si l'on choisit le cas *b)*, on prendra comme règle de supprimer, dans les essais, la détermination du titre.

Si l'on choisit le cas *c)*, il y aura lieu de spécifier le mode de fixation du titre de la solution d'hyposulfite ; on propose, à cet effet, la méthode indiquée par TREADWELL (*Quantitative Analyse,* II, B, p. 531, 1911) : purification de l'iode avec l'iodure par sublimation répétée, et séchage sur le chlorure de calcium, suivant la méthode décrite.

2) Si l'on choisit le biiodate de potassium, les prescriptions pour le contrôle du titre pourront se limiter à une détermination acidimétrique, ainsi qu'à la vérification du fait que les deux titrages, exécutés avec et sans acide, sont dans le rapport de 1 : 12 (Voir : E. MERCK, *Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit,* 3e *Auflage,* 1922, p. 154).

3) L'emploi du bichromate ne semble pas à conseiller. La recherche du cyanogène a été spécifiée en tenant compte de la sensibilité de la réaction avec des essais comparatifs appropriés.

Si l'on verse dans un tube à essai de 1 cm. de diamètre une quantité de liquide et de réactifs correspondant à celles qui sont indiquées dans l'essai, on voit apparaître une légère coloration vert-bleu, dans la solution observée sous une épaisseur de 15 cm., rien que dans le cas où elle contient 0 cm^3 5 de KCy N/100, ce qui correspond à 0 mgr. 13 de KCy. Cette sensibilité, si l'on tient compte de la quantité mise en œuvre dans l'essai prescrit, correspond à 6 mgr. 5 de cyanogène par 100 gr. d'iode. La coloration verdâtre peut être plus aisément observée, si on la compare à la coloration jaunâtre d'un essai à blanc, fait dans les mêmes conditions, avec un égal volume d'eau saturée d'iode pur, en présence d'un sel cristallisé de métalloïde. (Dans de pareilles conditions, le Cy qui peut éventuellement se dissoudre est une quantité négligeable.)

Pour la recherche du chlore et du brome, on a jugé utile d'indiquer un essai comparatif pour les limites de tolérance.

Les difficultés opératoires que l'on éprouve à éliminer l'iode au moyen de l'extraction par un solvant, ont amené à indiquer aussi une autre méthode pour éliminer l'iode en oxydant HI par l'acide sulfurique et l'alun ferrique, et en faisant, avec du papier imprégné d'empois d'amidon, l'essai des vapeurs se dégageant du liquide bouillant.

Limites maxima d'impuretés, rapportées à 100 gr. d'iode bisublimé :

Résidu fixe.	mgr.	20.00
Cyanogène	—	6.00
Chlorure et brome, évalués en chlore.	—	12.00

Titre.

On pèse exactement, dans un pèse-filtre, contenant déjà 2 à 2 gr. 5 d'iodate, et un demi-cm^3 d'eau, une quantité d'iode d'environ 0 gr. 5, suivant les normes données par TREADWELL (*loc. cit.*), et on introduit le pèse-filtre dans une fiole d'Erlenmeyer de 500 cm^3, contenant 200 cm^3 d'eau et 1 gr. de KI exempt d'iodate. La solution ainsi obtenue est titrée par la méthode usuelle, avec une solution N/10 d'hyposulfite de sodium (titré, de façon indépendante, par la méthode qui sera indiquée ailleurs).

La teneur en iode devra être d'au moins 99,9 %.

Cyanogène — Chlore — Brome.

On triture dans un mortier 5 gr. d'iode bien pulvérisé avec 25 cm^3 d'eau, on laisse reposer une demi-heure et l'on filtre. On traite 20 cm^3 du filtrat par une solution de SO^2, ajoutée goutte à goutte jusqu'à décoloration ; le liquide ainsi obtenu est divisé en deux portions.

Cyanogène.

Dans l'une de ces portions, on recherche le cyanogène en ajoutant une goutte de solution saturée de sulfate double de fer et d'ammonium ou de sulfate ferreux, une goutte de solution de $FeCl^3$ N/1 et 2 cm^3 de solution normale de NaOH. On chauffe à 60°, acidifie avec une solution N/1 de HCl et laisse reposer pendant une demi-heure. La coloration jaune du liquide ne doit pas virer au vert-bleu, quand on l'observe dans un tube de 1 cm. de diamètre, sous une épaisseur de 15 cm., en examinant simultanément un essai à blanc d'une solution aqueuse d'un cristal d'iode, soumise au même traitement.

Chlore et Brome.

Dans l'autre moitié, on recherche le chlore et le brome, soit par la méthode A, soit par la méthode B.

Méthode A. — A 10 cm^3 du liquide à examiner on ajoute 10 cm^3 d'eau, 0 cm^3 5 de NaOH N/1 pour décomposer les halogénures d'iode, 5 gr. de sulfate ferrico-ammonique et 4 cm^3 de solution d'acide sulfurique à 50 %. On fait bouillir jusqu'à complète élimination des vapeurs d'iode (cinq minutes), en essayant les vapeurs qui se dégagent, au moyen d'un papier imprégné d'empois d'amidon, qui ne doit pas donner de coloration bleue, observé à froid. On ajoute l'eau évaporée.

Méthode B. — A 10 cm^3 du liquide à essayer, on ajoute 20 cm^3 d'eau, 0 cm^3 5 de NaOH N/1, 1 cm^3 de HNO^3 fumant et on extrait à plusieurs reprises, chaque fois avec 10 cm^3 de $CHCl^3$, jusqu'à décoloration complète.

Le liquide filtré, provenant de A ou de B, est additionné de 0 cm^3 25 de $AgNO^3$ N/10. L'opalescence ne doit pas être supérieure, dans l'un comme dans l'autre cas, à celle que présentent 10 cm^3 d'une solution contenant 40 mgr. par litre de NaCl, dilués et traités comme les 10 cm^3 de l'essai.

Résidu fixe.

On chauffe avec précaution 10 gr. d'iode dans une capsule de porcelaine jusqu'à élimination complète de l'iode. Le poids du résidu ne doit pas être supérieur à 2 mgr.

On conseille de récupérer l'iode qui se sublime.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE ROUMANIE

PAR M. ST. MINOVICI, DOYEN DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE BUCAREST,
SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE ROUMANIE.

CONTRIBUTION A LA DÉFINITION DES RÉACTIFS ANALYTIQUES

Au sujet des propositions que nous avons faites pour la définition de l'ammoniaque et de l'iode, nous ajoutons les précisions et détails suivants :

1° Nous avons fait état d'ammoniaque chimiquement pure à 25 %, parce que celle-ci,

de provenance allemande, se trouve dans le commerce chez nous, tandis que l'ammoniaque plus concentrée, est représentée par la sorte technique.

La différence de concentration étant trop petite, nous croyons devoir prescrire l'ammoniaque à 25 %, celle-ci étant suffisante pour toutes les nécessités.

2° Le poids des *matières fixes* qu'on peut tolérer dans l'ammoniaque est seulement de 0,01 % au lieu de 0,1 %, comme il se trouve indiqué par erreur dans l'épreuve imprimée. Nous avons fixé cette limite par des dosages en série, en prenant la moyenne.

Pour les méthodes de dosage, spécialement les méthodes gravimétriques, employant des quantités différentes d'ammoniaque, pour le dosage d'un même élément, on devra tenir compte de la quantité d'ammoniaque employée, pour corriger le résultat de la pesée d'un résidu.

3° Nous nous sommes préoccupés d'établir, pour chaque impureté nuisible, un tableau des quantités minima qu'on peut déceler par l'analyse courante. Cette étude sera déposée au bureau de la prochaine Conférence.

4° Pour effectuer le titrage de l'ammoniaque, il est préférable de se servir du procédé par reste au lieu du titrage direct qui entraîne toujours des pertes, et il convient de procéder comme il suit :

Après avoir pris la densité de l'ammoniaque au moyen de la balance Mohr-Westphal, on en prélève 2 cm³ 5 avec une pipette divisée en 1/10, on laisse couler l'ammoniaque goutte à goutte dans 50 cm³ HCl N. et on titre l'excès de l'acide par de la potasse N. en présence du méthylorange ou du diméthylamidoazobenzol.

En connaissant la densité, on calcule le poids de la prise d'essai et on exprime le résultat en rapportant à 100 gr. d'ammoniaque.

Iode — Titre.

On détermine le titre de l'iode au moyen de l'hyposulfite de sodium N/10, étalonné avec de l'iode bisublimé, séché dans un dessiccateur sur de la baryte calcinée, de la manière suivante.

Dans un petit tube à peser, bouché à l'émeri, on dissout 2,5-3 gr. d'iodure de potassium chimiquement pur, dans 1/2 cm³ d'eau distillée et on pèse le tout sur la balance analytique. Puis on introduit dans ce tube à peser, environ 0,4-0,5 gr. d'iode, on sèche le tube pour éloigner l'eau condensée sur ses parois à cause du phénomène de dissolution, et après un repos d'un quart d'heure dans la balance, on établit le poids de l'iode ajouté.

D'autre part, on dissout 1 gr. d'iodure de potassium chimiquement pur dans 300 cm³ d'eau distillée dans un ballon (flacon) bouché à l'émeri, de 500 cm³ de capacité. On introduit dans le flacon le tube à peser en le faisant glisser lentement, on retire le bouchon pour que son contenu se projette dans le liquide, on jette aussi dans le flacon le bouchon du tube à peser, et après avoir mélangé le tout on ajoute une solution d'hyposulfite de sodium N/10, jusqu'à ce que le liquide passe du brun foncé au jaune pâle. A ce moment, on ajoute 10 cm³ de solution d'amidon et on termine le titrage en ajoutant l'hyposulfite goutte à goutte jusqu'à décoloration, et en agitant vivement après chaque addition du réactif.

On prépare une solution sensible et stable d'amidon de la manière suivante : Dans un flacon d'Erlenmeyer, on dissout 0 gr. 1 de sublimé corrosif dans 225 gr. d'eau distillée en chauffant à l'ébullition. On ajoute 0 gr. 5 d'amidon soluble pulvérisé trituré avec 25 gr. d'eau. On mélange et on filtre après refroidissement.

COMMISSION DES COMBUSTIBLES SOLIDES

L'ANALYSE DES COMBUSTIBLES SOLIDES

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU COMITÉ NATIONAL BELGE DE CHIMIE

PAR M. HUYBRECHTS, PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE

RAPPORTEUR GÉNÉRAL DE LA COMMISSION DES COMBUSTIBLES SOLIDES.

Le présent rapport, rédigé conformément au vœu émis par la Commission des Combustibles solides réunie lors de la Conférence de l'*Union* à Copenhague en 1924, mentionne les travaux publiés pendant ces vingt-cinq dernières années. Il comporte aussi quelques mémoires n'ayant pas précisément un caractère analytique mais pouvant néanmoins intéresser les analystes ; c'est le cas notamment pour le travail très important de H. FAYOL, paru en 1879 et reporté à la fin du rapport au n° 137. Enfin, pour combler autant que possible les lacunes de cette documentation, quelques ouvrages d'analyse ont été cités aux n°s 50, 139, 140, 141 et 142.

1° W.-A. NOYES, W.-F. HILLEBRAND et C.-B. DUDLEY. — RAPPORT DE LA COMMISSION POUR L'ANALYSE DES CHARBONS (États-Unis d'Amérique).

Prélèvement. — Les auteurs indiquent en détail la manière de prélever l'échantillon sur des wagons ou dans la mine. L'attention des chimistes a été attirée sur les mesures à prendre pour que l'échantillon garde toute son humidité.

Humidité. — Un gramme de charbon est chauffé en creuset de porcelaine ou de platine pendant une heure, de 104 à 107°, le mieux au bain de toluène. Comme la teneur en humidité du charbon grossièrement pulvérisé est ordinairement plus élevée que celle du charbon finement pulvérisé, il faut corriger les résultats en conséquence, si ceux-ci ont été obtenus avec un échantillon finement pulvérisé.

Matières volatiles combustibles. — Un gramme de charbon non desséché et chauffé pendant sept minutes, dans un creuset de platine pesant 20-30 grammes, muni d'un couvercle s'adaptant bien, sur un Bunsen à pleine flamme. Le fond du creuset doit se trouver à 6 ou 8 centimètres au-dessus de l'orifice du brûleur et la flamme brûlant librement doit avoir 20 centimètres de hauteur. La perte de poids moins la teneur en eau (humidité) donne le résultat cherché.

Cendres. — Le charbon qui a été utilisé pour le dosage de l'humidité est incinéré dans un creuset de porcelaine ouvert, incliné, au-dessus d'une toute petite flamme. S'il y a de la pyrite dans le charbon, ce composé se transforme presque complètement, pendant l'incinération, en Fe^2O^3. Par conséquent le poids des cendres est trop faible dans la mesure des 5/8 du poids du S. Toutefois, d'après les rapporteurs, il ne faut apporter de correction que pour la détermination du pouvoir calorifique.

Carbone fixe. — Par soustraction du poids des cendres du résultat en coke obtenu dans la détermination des matières volatiles ; on ne tient pas compte du S dans ce calcul.

Soufre. — Méthode d'Eschka. — On chauffe la capsule de platine d'abord avec beaucoup de précaution. (V. *J. Amer. Chem. Soc.* 20 (1898), 630 ; *Z. Bl.* (1898) 676).

On ne peut jamais se servir du gaz d'éclairage comme source de chaleur. Si le charbon contient beaucoup de pyrite ou de $Ca\ SO^4$, le résidu de MgO qui reste sur le filtre devra être dissous séparément dans HCl et être essayé pour $H^2\ SO^4$. Si l'on veut opérer au moufle, opérer par le procédé d'Atkinson.

Analyse élémentaire. — Les dosages de C, H et N, se font par les méthodes habituelles Le dosage de l'O est le plus difficile. Quand tout le soufre est à l'état de pyrite et que celle-ci se transforme complètement, lors de l'incinération, en $Fe^2\ O^3$, on obtient la teneur en O en soustrayant de 100 la somme de C, H, N, cendres et 5/8 du S.

Enfin viennent les règles à suivre pour le dosage et le calcul des pouvoirs calorifiques. (*J. Amer. Chem. Soc.* 21 (1899), 1116-1132) ; *Z. Bl. I.* (1900), 371-372).

2° RICHARD K. MEADE et JAMES C. ATTIX. — DOSAGE DES MATIÈRES VOLATILES DANS LES COKES ET LES ANTHRACITES.

Les auteurs rejettent le procédé consistant à chauffer sur flamme de bec Bunsen puis au chalumeau, à cause d'une légère combustion du charbon que l'on provoque inévitablement. Les auteurs préfèrent chauffer la prise d'essai dans une atmosphère de gaz inerte, N^2 ou H^2. Ils pèsent 3 à 4 grammes de charbon (coke ou anthracite) pulvérisé, dans une petite capsule mince de platine ; ils introduisent celle-ci dans un creuset (décrit par SHIMER (*J. Amer. Chem. Soc.* 21 (1899), 557 ; *Z. Bl.* II (1899), 458), chassent l'air par un courant de N^2 ou de H^2 ; après une demi-heure, on diminue le courant de gaz, on fait fonctionner le réfrigérant du couvercle, on chauffe le creuset avec une petite flamme et on augmente celle-ci avec précaution jusqu'à obtention de la pleine flamme du bec Bunsen. Après quelques minutes, on chauffe dans la flamme du chalumeau que l'on maintient pendant dix à quinze minutes. On laisse refroidir dans un courant de H^2 ou de N^2 et on pèse.

La proposition de la Commission de chauffer 1 gramme pendant sept minutes sur la flamme d'un bec Bunsen n'est pas applicable pour les cokes ni les anthracites.

Si on chauffe 3 à 4 grammes de coke ou d'anthracite, dans un creuset de platine ordinaire, à la flamme d'un bec Bunsen, et au chalumeau (en tout sept minutes) qu'on pèse et puis qu'on recommence à chauffer dans les mêmes conditions pendant le même temps, on obtient par la deuxième perte de poids la valeur approchée du charbon qui a été brûlé pendant la première opération. Si on soustrait le chiffre obtenu la deuxième fois du premier, on obtient un résultat sensiblement concordant avec celui obtenu par le chauffage dans un courant de gaz indifférent.

Les auteurs recommandent d'assurer une bonne fermeture entre le creuset et le couvercle à l'aide d'un morceau de papier d'asbeste. (*J. Amer. Chem. Soc.* 21 (1899), 1137-1145, par *Z. Bl.* I (1900), 372-373.)

3° H. PELLET. — ANALYSE DES CHARBONS.

1° *Prélèvement d'une prise d'essai.* — Poudre qui passe à travers le tamis 80 ou 100. Les morceaux plus gros donnent des résultats divergents.

2° *Humidité.* — Dessiccation à 100-105° jusqu'à poids constant; il est parfois impossible d'arriver à un poids constant. L'auteur commence ses pesées après dix à quinze minutes. Il considère comme pesées suffisamment concordantes pour cette détermination, des pesées différant de 2 milligrammes. Il opère sur des prises d'essai de 1 à 2 grammes dans des capsules de nickel plates.

3° *Cendres.* — 0,5 à 1 gramme dans des incinérateurs de platine, au moufle, chauffer progressivement au rouge vif. Quand on chauffe directement sur flamme en capsule de platine, on détériore ces appareils.

On en enlève un enduit noir que l'on croit être du carbone divisé et qui, en réalité, est du *platine* réduit provenant de l'action des hydrocarbures sur le métal.

4° *Matières volatiles.* — 1 à 2 grammes dans un creuset de platine sur triangle en platine (couvercle du creuset bordé). Après que la flamme a disparu, on chauffe encore trois minutes, laisse refroidir et pèse. Si on rechauffe et pèse plusieurs fois pendant une détermination, on ne peut pas se servir de la dernière pesée pour déterminer la perte subie par une nouvelle chauffe parce que, après refroidissement, de l'air pénètre dans le creuset et une combustion du charbon a lieu.

5° *Dosage du S.* — L'auteur recommande l'emploi du four électrique pour l'analyse des charbons : ces fours permettent d'obtenir une température constante, de modifier celle-ci à volonté, de chauffer régulièrement les capsules dans toutes leurs parties ; on détermine les cendres et les matières volatiles à 1.000°. (*Bull. Assoc. des Chim. de Sucrerie et de Distillerie* 21 (1904), Juin, 1203-1223 ; *Z. Bl.* II (1904), 791-792.)

4° J. Constam et R. Rougeot. — Détermination du rendement en coke des charbons et des briquettes.

Les auteurs ont comparé la méthode de Muck à la méthode de Bochum, employée dans les bassins de Westphalie.

La méthode Bochum leur paraît la plus recommandable.

La méthode de Muck donne régulièrement des résultats en coke de 2 à 3 % plus élevés que les rendements industriels. (*Z. angew. Chem.* 17 (1904), 737-741 ; *Z. Bl.* II (1904), 165.

5° G. Arth. — Dosage du coke dans les charbons et détermination des matières volatiles en creuset de platine.

L'auteur confirme les observations de Constam et Rougeot. (*Z. angew. Chem.* 17 (1904), 737.)

La flamme du bec Bunsen est remplacée par une flamme tranquille du chalumeau, de 28-30 centimètres de hauteur ; le creuset de platine est placé dans le triangle en fil de platine de telle manière que le fond soit à 10 centimètres environ du bec du chalumeau ; le creuset est fermé par un couvercle qui pénètre de 5 à 6 millimètres dans le creuset ; le couvercle porte en son milieu un tube de platine de 4-5 millimètres de diamètre et de 15 millimètres de hauteur, possédant lui-même un petit couvercle un peu plus large muni d'un bouton. On commence à chauffer, le petit couvercle étant placé sur le tube, on enlève ce couvercle dès que la flamme apparaît dans le creuset et on le replace quand celle-ci menace de s'éteindre. Comme, de cette manière, on n'a pas à craindre l'oxydation du contenu du creuset, on peut encore chauffer pendant une minute après que la flamme est éteinte. (*Bull. Soc. Chim. France* [3] *33* (1904), 127-129 ; *Z. Bl.* I (1905), 629.)

6° Otto Pfeiffer. — Contribution a l'étude des charbons.

Dans l'essai pour matières volatiles par le procédé de Bochum, on peut considérer l'opération comme terminée lorsque le dépôt de suie, qui brûle au rouge sombre, a disparu. Ce dépôt se forme autour du trou du couvercle du creuset pendant que le charbon dégage ses matières volatiles.

Cendres. — Après avoir pesé le résidu, l'auteur brûle le contenu du creuset sur la flamme du bec Bunsen. Il prend la précaution d'incliner le creuset sur le triangle pour éviter autant que possible les pertes par projections (le creuset étant ouvert). Les résultats concordent, dit-il, avec ceux obtenus dans l'incinérateur.

Dosage du S : le plus souvent c'est la teneur en S volatil qui est la seule intéressante (*J. Gasbeleuchtung 48* (1905), 713 ; *Z. Bl.* II (1905), 922-923.)

7° E. Goutal.

Dans un mémoire sur la détermination des matières volatiles et le calcul du pouvoir

talorifique des charbons, l'auteur décrit les procédés qu'il applique à l'analyse de ces subscances.

Humidité. — 2 grammes de charbon pulvérisé sont chauffés à 115° pendant une heure.

Matières volatiles. — Par chauffage rapide de 5 grammes de charbon dans un creuset fermé.

Cendres. — Sur 2 grammes au moufle. (*J. Gasbeleuchtung 48* (1905), 1006-1007 ; *Z. Bl.* I (1906), 82-83.)

8° Pellet et A. Arnaud. — Dosage de l'humidité et dosage des matières volatiles dans les charbons.

En effectuant le dosage de l'humidité par le vide sulfurique dans un charbon à la température ordinaire, les auteurs ont obtenu après des temps de :

	2 heures	4 heures	8 heures	24 heures	48 heures	72 heures
les teneurs . . .	1.85 %	2.02 %	2.72 %	3.10 %	3.18 %	3.18 %

Les auteurs ont opéré sur une prise d'essai de 2 grammes étalée sur le fond d'une capsule de platine, plate.

Ils ont ensuite desséché le charbon en l'abandonnant pendant des temps différents à des températures variant entre 50° et 103° C. à l'étuve.

Les résultats ont été les suivants :

Température	Durées				
	5'	15'	30'	45'	60'
50°	1.07 %	1.40 %	1.65 %	1.75 %	1.85 %
60°	1.58 —	1.95 —	2.27 —	2.38 —	2.38 —
70°	2.00 —	2.22 —	2.28 —	2.47 —	2.52 —
80°	2.20 —	2.58 —	2.70 —	2.78 —	2.82 —
90°	2.75 —	3.17 —	3.17 —	3.17 —	3.25 —
100°	3.02 —	3.20 —	3.20 —	3.30 — (103°)	3.30 —

Le résultat est donc atteint après quinze minutes à 100° ou après soixante minutes à 90°, ou après quarante-huit heures à froid (25 à 28°) sous la cloche sulfurique.

Par conséquent, s'il y a doute sur le résultat obtenu à chaud, on peut toujours recourir au procédé de dosage de l'humidité sous cloche en présence d'acide sulfurique jusqu'à poids constant.

Pour une dessiccation à chaud, les auteurs préfèrent adopter la température de 100 à 105° et peser une première fois après 15 minutes, puis une deuxième fois après un nouveau séjour à l'étuve à la même température pendant 10 minutes; si le poids est resté sensiblement le même, on arrête la dessiccation.

Matières volatiles. — Les auteurs se sont préoccupés de l'influence de la forme du creuset par rapport à la masse de charbon chauffé. Ils opèrent sur 2 grammes plutôt que sur 5 grammes parce qu'avec 5 grammes il pourrait arriver que toute la masse ne soit pas portée à la température requise. Le couvercle du creuset est à recouvrement de 4 à 5 millimètres de hauteur, sans aucune addition de tube.

Il convient de chauffer encore trois minutes après que la flamme est éteinte autour du couvercle.

Après la pesée on rechauffe encore six minutes dans les mêmes conditions que la première fois, on laisse refroidir et on pèse ; on renouvelle ces opérations trois ou quatre fois ; on déter-

mine ainsi la perte moyenne en carbone que subit le contenu du creuset par combustion et on en tient compte dans le calcul du résultat.

Il convient de placer le creuset sur un triangle en fil de platine et non en porcelaine ; le triangle maintiendra le creuset par sa partie supérieure plutôt que par sa partie inférieure où les contacts donneraient lieu à des pertes appréciables de chaleur par conductibilité et rayonnement. (*Bull. Assoc. Chim. Sucrerie Distillerie 23* (1906, Mai), p. 1213.)

9° H. Seibert. — Dosage des cendres dans les charbons au four électrique pour analyses élémentaires.

L'auteur recommande l'emploi de fours électriques pour analyses élémentaires. Au cours de la combustion dans des nacelles en porcelaine ou en platine, une mince couche de $Fe^2 O^3$ se dépose sur la nacelle ; après des combustions faites à des températures supérieures à 500°, l'auteur a constaté des augmentations de poids des nacelles, pouvant aller jusqu'à 10 milligrammes. Lorsqu'on chauffe celles-ci à l'air, les dépôts d'oxyde abandonnent de l'oxygène ; ils en reprennent lorsque la chauffe a lieu dans un courant d'oxygène. Il est donc prudent de peser la nacelle vide, avant et après la combustion, et de tenir compte, dans le calcul du résultat, du changement de poids qu'elle a subi.

La détermination des cendres ne doit pas être effectuée à une température supérieure à 800° :

1° Parce que lorsqu'on effectue le dosage à plus de 800° dans un creuset à l'air, on peut avoir des pertes en cendres qui peuvent s'élever à plusieurs % si les cendres sont riches en alcalis (volatilisation de sels alcalins).

2° Parce que l'analyse élémentaire ne se fait pas à une température plus élevée.

Dans la combustion à la bombe, il ne se produit pas, par projections, autant de pertes en cendres qu'on l'admet généralement. Il y a une légère volatilisation, ce qui donne un peu plus de 1/2 % de pertes. On ne peut donc pas se servir de ce qu'on retire de la bombe pour le dosage des cendres.

L'auteur n'a pas pu constater d'absorption d'oxygène au four électrique, comme V. Konek et d'autres l'ont affirmé, lorsqu'on emploie des matières premières pures. L'auteur a toujours eu soin de calciner au préalable ses nacelles dans un courant d'oxygène ou de les réemployer telles qu'elles sortaient du four. (*Chem. Ztg 30* (1906), 965-966 ; *Z. Bl.* II (1906), 1627.)

10° A. Bement. — Prise d'essai des charbons et classement des résultats analytiques.

L'auteur parle de l'importance du prélèvement de la prise d'essai.

Il recommande de donner les résultats sur la matière telle quelle, sur la matière sèche et sur la matière combustible proprement dite. Cendres et humidité par analyse directe. (*J. Amer. Chem. Soc. 28* (1906), 632 ; *Z. Bl.* II (1906), 278.)

11° E.-E. Somermeier. — Quelques essais sur le dosage des matières volatiles dans les charbons.

L'auteur attribue les différences entre les résultats à la manière dont on conduit la chauffe, à la finesse de la poudre, et à la présence de l'humidité. Il y a aussi des pertes dues à des projections lorsqu'on chauffe brusquement. L'auteur propose de modifier le procédé officiel (*J. Amer. Chem. Soc. 21* (1899), 1122 comme suit : chauffer les lignites lentement pendant quatre minutes, jusqu'à ce que la majeure partie des matières volatiles soit éliminée, puis seulement à pleine flamme. (*J. Amer. Chem. Soc. 28* (1906), 1.002-13 ; *Z. Bl.* II (1906), 980.)

12° C. Bender. — Essai pour coke.

Dans le procédé de Bochum modifié par Constam et Rougeot (*Z. angew. Chem. 17* (1904),

737), l'auteur remarque qu'il est fait usage d'un couvercle troué alors que l'essai se fait habituellement à l'abri de l'air. Quand le coke obtenu brûle difficilement, il ne peut se produire aucune erreur appréciable ; mais avec des combustibles qui abandonnent un coke plus poreux on obtient des rendements en coke trop faibles. Il convient donc de n'employer la méthode de Bochum qu'avec prudence.

Quant à ce qui concerne le prélèvement de la prise d'essai, il doit se faire lors du chargement ou du déchargement des wagons et le moins possible sur des wagons chargés. (*Z. angew. Chem. 19* (1906), 183 ; *Z. Bl.* I (1906), 785.)

13° E.-E. SOMERMEIER. — HUMIDITÉ DANS LES CHARBONS.

La détermination de l'humidité est relativement facile, mais on perd souvent de vue les pertes incontrôlables d'humidité subies pendant la prise d'essai, l'envoi, et la préparation de l'échantillon pour l'analyse.

Pour des déterminations exactes, d'après les procédés officiels (*J. Amer. Chem. Soc. 21* (1899), 1.119), on chauffe 1 gramme en creuset ouvert dans une étuve chauffée à 104-107° (le mieux dans une étuve à doubles parois avec toluène) après refroidissement sous exsiccateur, peser en creuset fermé. Pour des déterminations exactes, on prescrit de doser H^2O aussi bien sur le charbon grossièrement pulvérisé que sur le charbon réduit en poudre fine, de manière que toutes les déterminations faites sur du charbon finement divisé puissent être corrigées. L'auteur recommande :

1° D'éviter autant que possible toutes les variations de la teneur en humidité entre le moment du prélèvement de l'échantillon et le transport au laboratoire.

2° Les prises d'essai fines pour l'analyse chimique doivent être séchées autant que possible à l'air de manière à éviter de grandes variations dans la teneur en humidité pendant le séjour de la prise d'essai au laboratoire.

3° L'air de l'étuve doit avoir un degré de sécheresse autant que possible régulier. Quand la prise d'essai est retirée de l'étuve, elle doit être placée sous exsiccateur à H^2SO^4 et non à $Ca\,Cl^2$.

L'auteur indique enfin que les résultats doivent être donnés non seulement sur le charbon sec, mais aussi sur le charbon tel qu'il a été prélevé. (*J. Amer. Chem. Soc. 28* (Novembre 1906), 1630-8 ; *Z. Bl.* I (1907), 190.)

14° ALVIN J. COX. — ANALYSE DE CHARBONS DES PHILIPPINES.

Le procédé officiel de dosage des matières volatiles doit être remplacé par la méthode de volatilisation lente, « Abrauchmethode », parce que par la méthode officielle, ces charbons subissent des pertes par projections pendant le départ des matières volatiles. Il faut donc chauffer lentement en agitant la flamme de façon que les gaz puissent se dégager sans s'enflammer (*Cf.* Somermeier, *J. Amer. Chem. Soc. 28* (1906), 1.002). De plus, comme la méthode officielle donne avec des charbons à teneurs en humidité croissantes des résultats plus élevés qu'avec les charbons secs, il vaut mieux appliquer le procédé de volatilisation lente qui donne des résultats indépendants de la teneur en humidité. Une comparaison des produits obtenus par les deux procédés montre une différence dans les dépôts provenant des matières volatiles ; ces dépôts varient avec l'accroissement de la teneur en matières volatiles et résultent vraisemblablement de la transformation des hydrocarbures lourds.

Si on n'emploie le procédé par volatilisation lente que lorsque le procédé officiel donne des résultats inexacts, la différence provoquée par les dépôts (provenant des hydrocarbures lourds) est plus petite que celle provoquée dans la méthode officielle par les variations de la teneur en eau. Dans ces conditions elle peut être négligée. (*Philippine J. Science 2* (Février, 1907), 41 ; *Z. Bl.* I (1907), 1.598.)

15º ALVIN J. COX I. — ANALYSE DES LIGNITES ET DES CHARBONS SOUS-BITUMINEUX.

Dans un mémoire antérieur (*Philippine J. Science 2* (1907), 41 ; *Z. Bl.* I (1907), 1.598), l'auteur a fait observer que la méthode officielle de détermination des matières volatiles (*J. Amer. Chem. Soc. 21* (1899), 1.116 ; *Z. Bl.* I (1900), 371-372), ne donne pas de résultats satisfaisants.

Pour certains charbons des Philippines, la chauffe durant sept minutes à pleine flamme donne des pertes par projection pouvant atteindre plusieurs unités %. L'auteur préconise le procédé suivant de volatilisation lente par chauffe progressive. La prise d'essai est introduite dans un creuset de platine de 20 centimètres cubes de capacité et chauffée par une flamme qu'on agite constamment de telle sorte qu'il se dégage des fumées à peine visibles au bord du creuset et qui ne doivent pas s'enflammer. Pendant l'opération, il faut éviter que le creuset se refroidisse, sinon une partie du carbone brûle par suite des rentrées d'air. L'opération devient difficile à conduire lorsque tous les hydrocarbures sont pratiquement éliminés et qu'il ne se dégage plus que de l'hydrogène. Il n'y a plus de fumée visible et il est difficile de chasser lentement et régulièrement les gaz sans les enflammer. Si les gaz s'enflamment, on peut voir par la production d'étincelles qu'il y a des pertes en carbone. L'auteur effectue ses essais en sept à neuf minutes (pour un échantillon, il a dû chauffer pendant seize minutes). On chauffe ensuite sept minutes à pleine flamme. Si on emploie la méthode officielle, quatre minutes suffisent. A l'aide d'exemples, l'auteur discute l'influence que ce mode opératoire nouveau exerce sur les résultats des dosages du carbone fixe et des cendres. (*J. Amer. Chem. Soc. 29* (1907, Mai), 775 ; *Z. Bl.* II (1907), 740-741.)

16º Horace C. PORTER et F.-K. OVITZ. — NATURE DES SUBSTANCES VOLATILES QUI SE DÉGAGENT A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DES CHARBONS.

Certains charbons en dépôts dégagent des gaz dont la composition est semblable à celle du gaz naturel ; d'autres absorbent de l'O sans dégager CO^2.

Par dessiccation à 105º, certains charbons dégagent beaucoup de CO^2, la plupart fixent de l'oxygène. Pour aucun des charbons soumis aux essais, il n'y a eu dégagement de quantité appréciable de gaz combustible.

La nature des produits qui, pour différentes espèces de charbons, se dégagent quand on commence à les chauffer au rouge sombre, varie suivant la capacité de donner des fumées ; les auteurs ont démontré que les matières volatiles contiennent une quantité appréciable de substance qui n'est pas combustible, et qui varie avec la nature du charbon. Ils ont mesuré la température pendant la détermination des matières volatiles d'après le procédé officiel, et déterminé la composition des matières volatiles.

Pour les charbons de l'Illinois, les auteurs proposent de modifier comme suit la formule de DULONG pour le calcul de pouvoir calorifique :

Pouvoir calorifique. — $8080\ (C = 0{,}1200 \times O) + 34.460\ (H - 0{,}063 \times O) + 2250\ S$ — Pour les charbons du Wyoming, pouvoir calorifique $= 8080\ (C - 0{,}182 \times O) + 34.460\ (H - 0{,}050 \times O) + 2250\ S$. (*J. Amer. Chem. Soc. 30* (1907), 1.486-1.507 ; *Z. Bl.* II (1907), 1.705.)

17º A. BERTHOLD. — CONTRIBUTION A LA DÉTERMINATION DU RENDEMENT EN COKE.

Dans tous les cas on emploiera le petit creuset modifié nº 3, creuset normal pour cokéfaction, distance du brûleur 3 centimètres ; hauteur de flamme au moins 18 centimètres, mais pas moins. On peut travailler avec une lampe Barthel.

Les résultats obtenus avec le creuset nº 3 se rapprochent sensiblement des rendements de la technique. (L'auteur a employé des creusets venant de la firme de Fr. Eisenach et Cº, fonderie de platine à Offenbach-sur-le-Mein.) (*J. Gasbeleuchtung 51* (1908), 628-630 ; *Z. Bl.* II (1908), 828.)

18° F. Willy Hinrichsen et S. Taczak. — Rendement en coke des charbons.

Peser 4 à 5 grammes de charbon finement pulvérisé dans un creuset de Rose, faire passer un courant d'hydrogène pendant dix minutes, chauffer dans le cou ant d'hydrogène jusqu'à ce que la flamme jaune qui apparaît au bord du creuset ait disparu ; chauffer encore quelque temps, puis laisser refroidir dans le courant d'hydrogène et peser. (*Stahl u. Eisen 28* (1908), 1.277-79 ; *Z. Bl.* II (1908), 1.213.)

19° O. Mohr. — L'analyse comme base d'appréciation de la valeur des charbons et du commerce des charbons.

L'auteur exprime la nécessité de déterminer la valeur du charbon par la détermination, à la bombe, de son pouvoir calorifique, détermination à laquelle doivent s'ajouter celles de l'humidité, des cendres et du coke (Muck).

Quand on a affaire à des mélanges de charbons, la prise d'essai est relativement difficile ; on se rend compte de l'homogénéité ou du manque d'homogénéité par l'essai pour coke et de la composition du combustible proprement dit par l'analyse élémentaire.

Cette composition est la même lorsqu'on a affaire à des charbons de même provenance, pour autant qu'il s'agisse de charbons qui ne sont pas riches en cendres, ni en soufre. La teneur en cendres est indifférente pour le mode d'appréciation proposé, aussi longtemps que cette teneur est modérée ; une forte teneur diminue sensiblement son utilisation.

La teneur en eau donne des indications sur la provenance du charbon et a de l'importance pour le contrôle du poids. (*Z. angew. Chem. 21* (1908), 2.089-94 ; *Z. Bl.* II (1907), 1.544.)

20° O. Boudouart. — Action de l'air et des oxydants sur le charbon.

Les charbons exposés à l'air, lorsqu'on les chauffe à 100°, augmentent de poids par suite d'absorption d'oxygène.

Par cette oxydation à 100°, les charbons perdent la propriété de donner du coke ; de plus après l'oxydation, les charbons contiennent des acides humiques qui manquaient avant l'oxydation. (*C. R. Acad. Sc. 148* (1909), 284-286 ; *Z. Bl.* I (1906), 1.051-1.052.)

21° V. Meurer. — Rendement en coke des charbons.

L'auteur emploie un creuset de Rose en porcelaine muni d'un couvercle en platine troué, s'adaptant bien au creuset.

Prise d'essai 1 à 2 grammes. On introduit le creuset avec la prise d'essai au moufle porté au rouge vif, on referme celui-ci et on y laisse le creuset pendant trois à cinq minutes.

L'auteur détermine aussi la teneur en cendres du coke obtenu et la teneur en cendres du charbon.

Si la teneur en cendres du coke = C %, et si la teneur en cendres du charbon = A %, la teneur en coke du charbon doit être de : $+ \frac{100\ A}{C}$ %. (*Stahl u. Eisen 29* (1909), 292-94 ; *Z. Bl.* I (1909), 1.365.)

22° S. Taczak. — Rendement en coke.

L'auteur critique l'emploi du creuset à couvercle perforé. (V. Meurer, *Z. Bl.* I (1909), 1.365.)

Que les résultats concordent, rien d'étonnant ; cela ne prouve rien en faveur de la méthode. (*Stahl u. Eisen 29* (1909), 294 ; *Z. Bl.* I (1909), 1.365.)

23° E.-G. Bailey. — Exactitude dans le prélèvement des échantillons de charbons.

L'auteur signale les erreurs dues aux prises d'essai mal faites (pas d'autres détails). (*J. Ind. Engin. Chem.* I (1909), 161-178 ; *Z. Bl.* II (1909), 1.176.)

24º N.-W. Lord. — Analyse de charbons.

Même sujet que celui traité par E. Bailey, auquel il est fait allusion (sans autres détails). (*J. Ind. Engin. Chem.* I (1909), 307-10 ; *Z. Bl.* II (1909), 1.777).

25º Penniman et Brown. — Contribution au travail de Bailey sur l'exactitude dans le prélèvement des prises d'essai de charbons.

Les auteurs contestent la valeur des indications de Bailey. (*Z. Bl.* II (1909), 1.176), et décrivent leur façon de procéder (sans autres détails). (*J. Ind. Engin. 1* (1909), 316-17 ; *Z. Bl.* II (1909), 1.777.)

26º W. Brinsmaid. — Matières volatiles non combustibles dans les constituants minéraux des charbons.

Pendant la combustion de la houille, les matières minérales abandonnent des matières volatiles non combustibles (H^2O, CO^2, etc.). Pour connaître la teneur en ces substances volatiles, on opère comme suit : on prélève dans le charbon à examiner des morceaux riches en cendres et des morceaux pauvres en cendres. On détermine le pouvoir calorifique et la teneur en cendres des deux échantillons . Au moyen des résultats, on détermine la diminution du nombre de calories par % de cendres, ce qui permet de calculer le pouvoir calorifique du combustible proprement dit (exempt de matières minérales) ; puis on calcule à combien de matières volatiles non combustibles correspond la teneur en cendres. (*J. Ind. Engin. Chem. 1* (1909), 65 ; *Z. Bl.* (1909), 1.180.)

27º H. Beck. — Dosage des matières volatiles dans les charbons.

L'auteur introduit de 1 à 5 grammes de charbon finement pulvérisé dans un creuset de platine ou de porcelaine muni d'un couvercle percé d'un trou. On chauffe quelques secondes à pleine flamme pour provoquer le dégagement des gaz. Aussitôt que l'inflammation des matières volatiles se produit, on diminue la rapidité du dégagement des produits en diminuant la flamme du brûleur de manière que les gaz qui se dégagent puissent encore brûler grâce au voisinage de la petite flamme du brûleur sans toutefois pouvoir brûler d'eux-mêmes. On doit chercher à maintenir cet état de dégagement des gaz. Si ces gaz qui se dégagent du creuset ne peuvent plus s'enflammer dans les conditions indiquées plus haut, on chauffe encore une minute à pleine flamme. Il se dégage encore, de cette façon, des gaz riches en hydrogène, qui brûlent avec une flamme jaunâtre non éclairante. La fin de cette dernière période de dégagement de gaz est marquée par l'extinction de cette flamme. Le petit dépôt qui pourrait s'être formé à la partie supérieure du creuset doit être brûlé (sans enlever le couvercle); le dépôt à l'intérieur ne doit pas être enlevé.

La concordance est très satisfaisante 0,1 % à 0,2 %. (*J. Gasbeleuchtung 52* (1909), 960 ; *Z. Bl.* II (1909), 2.098-2.099.)

28º F. Mayer. — Prélèvement des prises d'essai des charbons.

L'auteur étale le charbon prélevé sur une tôle de fer, partage par deux diagonales en quatre parties et retient le charbon de deux triangles opposés par le sommet. (*Chem. Ztg. 33* (1909), 1.303 ; *Z. Bl.* I (1901) ,693-694.)

29º S.-W. Parr et W.-F. Wheeler. — Les cendres des charbons.

Dans une étude qui a porté sur plus de 50 charbons de l'Illinois, ces auteurs ont trouvé une teneur en CO^2 qui, calculée en $Ca\,CO^3$, atteignait fréquemment 3 à 5 % et les dépassait même. (*J. Ind. Engin. Chem.* I (1909), 636-642 ; *Z. Bl.* I (1910), 1.198-99.).

30º Horace C. Porter et F.-K. Ovitz.. — Perte que subit le charbon en dépot.

Le charbon absorbe de l'oxygène sans former cependant du CO^2, immédiatement

après l'extraction. Cette augmentation de sa teneur en O diminue son pouvoir calorifique.

On supprime cette absorption en immergeant le charbon sous l'eau.

Dans les charbons fraîchement extraits, il se dégage du méthane assez pour que dans la mine il puisse se produire des explosions mais pas assez cependant pour diminuer la qualité du charbon au point de vue de sa valeur comme combustible. (*J. Ind. Engin. Chem.* 2 (1910), 77-80 ; *Z. Bl.* II (1910), 343-44.)

31° P. Mahler. — Action de l'air sur les charbons.

L'auteur a fait passer un courant d'air sec sur des charbons secs et débarrassés des gaz occlus ; en dessous de 100°, il se forme de l'eau, CO^2 et CO, dont la quantité augmente quand la température monte. Quand le charbon a été préalablement séché, il se forme moins de CO que si le charbon n'a pas été séché. CO doit donc être considéré comme un constituant normal du gaz des houillères.

Au-dessus de 125°, il se forme de plus grandes quantités d'eau, de CO^2 et de CO, ainsi que des traces de corps à odeur d'hydrocarbures. L'auteur a constaté que l'eau formée par l'action de l'air sec au-dessus de 150°, a une acidité qui va en augmentant avec la température de l'expérience. (*C. R. Acad. Sc. 150* (1910), 1.521 ; *Z. Bl.* II (1910), 426.)

32° P. Mahler et E. Charon. — Action de l'air sur les charbons entre 125 et 200°.

L'eau formée par l'action de l'air à 100° sur le charbon préalablement séché ne révèle rien de particulier.

Entre 125 et 200°, la quantité d'eau dégagée augmente sensiblement ; il s'agit sans doute d'eau de constitution.

Des recherches faites sur cette eau ont permis d'y déceler la présence d'acide acétique, d'acide formique, d'acétone et d'alcool méthylique. (*C. R. Acad. Sc. 150* (1910), 1.604-1.605 ; *Z. Bl.* II (1910), 509.)

33° A.-C. Fieldner et J.-D. Davis. — Quelques modifications au procédé officiel de dosage des matières volatiles.

Des chimistes peuvent trouver, en travaillant séparément sur un même charbon, des résultats différant même de 2 % de ceux obtenus par le procédé officiel.

Pour obtenir des résultats concordants, les auteurs recommandent de ne pas changer de brûleurs ; des brûleurs différents peuvent provoquer des différences allant de 0,3 à 1,50 %. Des creusets brillants peuvent être portés à une température plus élevée que les creusets devenus mats et donner 1 % de plus de matières volatiles. Quand la prise d'essai est chauffée au gaz naturel au lieu d'être chauffée au gaz de houille, le résultat est plus faible si ce gaz n'a pas au moins une pression au brûleur de 20 pouces d'eau. Avec le gaz naturel, le brûleur doit être muni d'une bonne prise d'air. L'arrivée de gaz et celle de l'air doivent être réglées de telle sorte que le cône intérieur de la flamme soit bien net.

Employer uniquement des creusets bien polis ; triangle en fil de platine. (*J. Ind. Engin. Chem.* 2 (1910), 304 ; *Z. Bl.* II (1910), 1.570.)

34° Maurice John Burgess et Richard Vernon Wheeler. — Les constituants volatils des charbons.

Dans la distillation sèche des charbons (qu'il s'agisse de charbons bitumineux, semi-bitumineux ou anthraciteux) on observe entre 700 et 800° un point de décomposition bien défini, caractérisé par un dégagement plus considérable d'hydrogène.

Celui-ci diminue avec les charbons bitumineux au-dessus de 900°, et persiste avec les anthracites jusqu'au delà de 1.100°. Le dégagement des hydrocarbures de la série des paraffines cesse au-dessus de 700°, tandis que l'éthane, le propane, le butane et les termes supérieurs de la série,

constituent une partie importante des gaz dégagés en dessous de 450°. On peut conclure de là que tous les charbons, quelle que soit leur ancienneté, contiennent une substance qui, au-dessus de 700° donne surtout de l'H, comme produit gazeux de décomposition. Ces produits pourraient bien être ceux qui produisent des paraffines à température plus basse. Ces paraffines doivent être réellement considérées comme étant la source de l'H, car les hydrocarbures de la série de l'éthylène ne se produisent pas en quantité suffisante et jusque 800° fournissent par leur décomposition plus de méthane que d'H. Le méthane est encore stable à cette température et donne, par décomposition du carbone gris brillant. Des traces de ce charbon ont été obtenues seulement à 1.050°. Il est donc vraisemblable que ce sont ces paraffines qui donnent lieu au dégagement de fumées. (*J. Chem. Soc. London 97* (1910) 1.917-35 ; *Z. Bl.* II (1910) 1.786.)

35° Maurice John BURGESS et Richard VERNON WHEELER. — LES CONSTITUANTS VOLATILS DES CHARBONS.

Dans les matières volatiles que dégagent les charbons chauffés en dessous de 700°-800°, il y a des paraffines et tout au plus 2 % d'hydrogène. (*J. Chem. Soc. London 99* (1911), 649-67 ; *Z. Bl.* II (1911), 61.)

36° J.-A.-P. CRIESFIELD. — DOSAGE DE L'HUMIDITÉ DANS LES CHARBONS.

Appareil décrit à l'aide de dessins et d'indications sur le maniement et l'installation. Permet de dessécher le charbon à 110° à raison d'une livre à la fois et d'opérer à l'endroit même du prélèvement ; on évite l'erreur résultant de la perte en humidité pendant le transport. (*J. Franklin Inst. 172* (1911), 495-502 ; *Z. Bl.* I (1912), 286.)

37° S.-W. PARR. — DOSAGE DES MATIÈRES VOLATILES DANS LES CHARBONS.

L'auteur propose, pour éviter l'action d'oxydation de O absorbé par le charbon, d'humecter la prise d'essai, dans le creuset, de 10 à 15 gouttes de pétrole.

Le charbon est, au préalable, pulvérisé, tamisé au tamis 80. Les teneurs en matières volatiles sont, par la modification décrite ci-dessus, diminuées en moyenne de 0,33 % à 0,13 %. (*J. Ind. Engin. Chem. 3* (1911), 900-902 ; *Z. Bl.* I (1912), 1.341.)

38° HOLLOWAY et COSTE. — RAPPORT DE LA 10e SOUS-COMMISSION SUR L'UNIFICATION DES MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DE L'EAU DANS LES CHARBONS, LES AUTRES COMBUSTIBLES ET LES MINERAIS.

Ce rapport a paru dans le compte rendu de la Commission internationale d'analyses au VIIIe Congrès International de Chimie appliquée, tenu à New-York en 1912 (pp. 77-135) compte rendu publié par M. L. LINDET, président de la Commission Internationale.

MM. HOLLOWAY et COSTE, président et vice-président de la Sous-Commission, ont résumé les rapports et comparé les résultats présentés par les membres de la Commission : MM. E.-R. ANDREWS, C.-O. BANNISTER, H. BAUCKE, W.-T. BURGESS, les chimistes du laboratoire de MM. SCHNEIDER et Co, au Creusot, E. J. CONSTAM, J.-H. COSTE, H.-F. HILLS, G.-N. HUNTLY, M. HUYBRECHTS, A. Mc Arthur JOHNSTON, L.-L. de KONINCK, A. LACOMBE, R. LESSING, C. NICOLARDOT, W. POLLARD, W.-E.-F. POWNEY, BRAGER, W. ROSENHAIN, C.-A. SEYLER, puis en annexe le rapport de T.-W. FRESENIUS.

Ce rapport, rédigé en anglais, est suivi d'un résumé en français dû à M. P. LEVALLOIS.

(Un exemplaire de ce rapport a été envoyé à chacun des membres de la Commission actuelle).

39° E.-H. ARCHIBALD et J.-N. LAWRENCE. — DOSAGE DE L'HUMIDITÉ DANS LES CHARBONS.

Pour les charbons bitumineux, la dessiccation au bain de toluène (104 à 107°) pendant une

heure, occasionne des erreurs importantes pouvant aller jusqu'à 40 %. A cause de leur structure plus poreuse, l'erreur est, avec les charbons bitumineux, plus grande qu'avec les anthracites. L'erreur est due, d'une part, à de l'eau retenue, d'autre part à l'oxydation du Fe et du S.

Les auteurs proposent, pour les charbons bitumineux, d'opérer à 110° au moins, dans de l'air sec, et de recueillir l'eau dans des tubes à chlorure calcique tarés. (*J. Ind. Engin. Chem.* *4* (1912), 258 ; *Z. Bl.* II (1912), 391.)

40° S.-W. Parr. — Causes d'erreur dans le dosage des matières volatiles dans les charbons.

La cause d'erreur principale réside dans la rapidité avec laquelle les matières volatiles se décomposent. Il est important, dans ces déterminations, de tenir compte non seulement de la température à laquelle cette décomposition a lieu (900-950°), mais aussi de la forme et de la grandeur du creuset, du mode de fermeture, de l'emploi du pétrole servant à humecter la prise d'essai, et de la forme du brûleur. (*J. Ind. Engin. Chem. 4* (1912), 352-354 ; *Z. Bl.* II (1912), 644.)

41° Fr. Weisser. — Dosage des cendres dans les houilles.

Les différences dans les résultats de dosage des cendres proviennent principalement de teneurs variables en CO^2 et SO^3. Les cendres d'un charbon exempt de CO^2 ne contiennent ni carbonate, ni sulfate. Il ne peut pas se former de carbonate pendant l'incinération ; quand il y a du CO^2 dans les cendres, il provient des matières minérales préexistant dans le charbon. Les cendres d'un charbon contenant du CO^2 contiennent toujours des sulfates dont la teneur reste toujours sensiblement constante et est proportionnelle à la teneur en CO^2 du charbon et à la teneur en pyrite.

Quand, pour déterminer les cendres, on chauffe la prise d'essai sur une flamme de gaz, les cendres absorbent du H^2SO^4 des produits de la combustion du gaz jusqu'à ce que tout le CO^2 soit expulsé.

Pour obtenir des résultats exacts, il faut incinérer dans de petites capsules en platine ou en quartz sur une flamme libre d'un bec Bunsen. Toutes les autres méthodes donnent des résultats trop faibles. (*Chem. Ztg. 36* (1912), 757-759 ; *Z. Bl.* (1912), 644-645.)

42° Alvin J. Cox. — Oxydation et altération des charbons.

L'auteur a mis en expérience cinq échantillons de charbons provenant des Philippines. Il a broyé ces échantillons et les a introduits (250 grammes) dans des flacons de 7 litres et les a conservés neuf mois, soit dans une atmosphère d'air, soit dans une atmosphère d'oxygène, à une température de 30° et à la lumière diffuse. Le pouvoir calorifique, après ce temps, a diminué dans une proportion allant jusque 1.7 % pour ceux conservés dans l'oxygène.

Analyse du gaz résiduel (en vol. %) :

	CO^2	O	Reste
Pour la conservation de l'air	0.2 à 3.2	15.7 à 18.7	79.8 à 82.9
— — l'oxygène	1.6 à 6.0	14.2 à 22.9	71.1 à 83.2

Pour les échantillons conservés au contact de l'air, celui-ci a été renouvelé souvent. L'auteur a répété l'expérience avec l'oxygène et cette nouvelle expérience a duré quinze mois ; l'analyse de l'atmosphère a accusé une production de 10, 3 à 63 % de CO^2 (% en vol.).

La production de CO^2 n'est pas simultanée à l'absorption de l'oxygène, mais consécutive.

En effet, si on mesure la pression dans l'atmosphère des flacons à l'aide d'un manomètre, on constate d'abord une diminution de pression, puis une augmentation de pression telle que la pression initiale est dépassée ; il y a d'abord absorption de O puis dégagement de CO^2. Cette absorption de O dépend de la durée de contact et de la finesse de broyage du charbon. (*Philippines J. Science 7* (1912), 297-314 ; *Z. Bl.* I (1913), 1.737-1.738.)

43° Fred C. Wold. — Dosage des matières volatiles dans les charbons.

L'auteur montre, en se basant sur les résultats d'un grand nombre d'analyses, que la méthode officielle comporte beaucoup de causes d'erreur ; par exemple, la grandeur du brûleur et la teneur en eau du charbon ont une grande influence sur les résultats. (*J. Ind. Engin. Chem.* 5 (1913), 169-170 ; *Z. Bl.* I (1913), 1.370.)

44° A.-C. Fieldner. — Exactitude et limites d'erreur dans les analyses de charbons.

1° *Humidité.* — Le charbon, broyé grossièrement, est séché par exposition à l'air à 30-35°C. ; la perte de poids = humidité superficielle + éventuellement un peu d'eau combinée. Ensuite le charbon a été pulvérisé dans un appareil fermé ; puis un gramme de ce charbon a été séché pendant une heure à 105°. Différences tolérées entre deux déterminations : 0.15 %.

2° *Cendres.* — L'auteur a pulvérisé finement le charbon ; celui-ci ayant un poids spécifique inférieur à 1,35, il l'a agité avec une solution de $Ca\ Cl^2$ ou de $Zn\ Cl^2$ d'un poids spécifique = 1.35. Le charbon proprement dit flotte, tandis que les matières minérales (pierres, calcaire, schistes, pyrites, etc.), se séparent et vont au fond. On peut donc déterminer ainsi les cendres du combustible proprement dit.

Le dosage des cendres est rendu particulièrement difficile parce que $Ca\ CO^3$ contenu dans le charbon abandonne CO^2, la pyrite se transforme en $Fe^2\ O^3$, le soufre de la pyrite s'oxyde et se combine à la chaux pour donner $Ca\ S\ O^4$. Comme la formation de ces composés varie avec la température, il importe d'indiquer si les cendres ont été obtenues au rouge sombre ou au rouge vif. Tolérance 0.2 %.

3° *Matières volatiles et carbone fixe.* — Charbon pulvérisé en creuset de platine fermé ; chauffer sept minutes. On retranche du résultat le poids des matières qui se dégagent à 105°. Si on chauffe au four électrique, on règle celui-ci entre 950 et 1.000°. Le résidu = charbon fixe ; tolérance 0,5 %.

4° *Soufre.* — Procédé d'Eschka ; tolérance 0,05 %.

L'auteur donne ensuite des indications précises sur le prélèvement de la prise d'essai, dans la mine et au laboratoire et sur l'influence du degré de finesse de mouture sur le résultat du dosage des cendres. (*J. Ind. Engin. Chem.* 5 (1913), 270-282 ; *Z. Bl.* I (1913), 1.896-1.897.)

45° Horace C. Porter et Guy B. Taylor. — La chaleur spécifique des charbons et son rapport avec la présence d'eau de combinaison dans le combustible.

Se basant sur des expériences approfondies, que l'on ne peut pas résumer en une petite note, les auteurs arrivent à cette conclusion que la chaleur spécifique des charbons s'élève avec la teneur en eau ; il est indifférent que cette eau soit libre ou combinée. La teneur en eau influe sur la valeur de la chaleur spécifique au point que, au moyen de sa détermination, on peut évaluer sa teneur en eau. (*J. Ind. Engin. Chem.* 5 (1913), 289 ; *Z. Bl.* I (1913), 1.943.)

46° F.-W. Hinrichsen et S. Taczak. — Procédés et résultats des essais des combustibles.

Compte rendu des procédés appliqués à Gross-Lichterfelde West. *Mitt. K. Materialprüfgsamt Gross-Lichterfelde West 30* (1913), 443-492 ; *Z. Bl.* I (1913), 1.730.)

47° Mêmes auteurs. — (*Mitt. K. Materialprüfgsamt Gross-Lichterfelde West* 32 (1914), 273-336 ; *Z. Bl.* II (1914), 439-440.)

48° Schläpfer. — Dosage de l'eau dans les combustibles solides et liquides par distillation avec du xylène.

Le principe de ce dosage consiste à dégager l'eau d'une prise d'essai (de 30 grammes pour

le bois, la tourbe ou le lignite ; de 30 à 50 grammes pour les houilles et le coke et de 100 grammes environ pour les goudrons et les huiles) par distillation en présence de xylène (200 centimètres cubes suffisent généralement). On condense la vapeur d'eau et la vapeur de xylène et on les recueille dans des cylindres gradués. Les deux liquides, non miscibles, se séparent par ordre de densité ; l'eau se rassemble dans la partie inférieure du tube, étroite et graduée en 1/20 centimètre cube, ce qui permet, étant donné le faible diamètre de cette partie de l'appareil, d'apprécier le 1/100 de centimètre cube ; pour des produits à forte teneur, on emploie des tubes gradués en 1/10 de centimètre cube. On lit donc directement le volume d'eau dégagé de la prise d'essai. La distillation dure environ une demi-heure.

L'auteur décrit l'appareillage (le mémoire est accompagné de six figures) ainsi que le mode opératoire ; puis il indique les corrections que doit subir le résultat fourni par la lecture du cylindre gradué, corrections nécessitées par la perte d'eau dans l'appareil, par la déformation du ménisque et, éventuellement, par les erreurs de graduation des cylindres gradués. Un graphique rend nettement compte de l'importance relative de ces corrections. (Le xylène commercial p. spécif. 0,877 à 0°, bout à 138°-140° ; *Z. angew. Chem. 27* (1914), 52 à 56.)

49° Fr. Weisser. — Dosage des cendres dans les charbons et les cokes.

Le poids des cendres est plus faible que celui de la matière minérale qui se trouve dans les charbons : la perte de poids provient de la décomposition des carbonates, des sulfures, de la volatilisation partielle des composés alcalins. La perte de poids est d'autant plus forte que la température de l'expérience a été plus élevée.

Mais il y a aussi une augmentation de poids due à l'oxydation du fer, à l'oxydation du S en SO^3 qui reste en partie combinée. Mais cette augmentation de poids n'est jamais égale à la diminution signalée en premier lieu. Les résultats du dosage des cendres sont d'autant plus exacts, d'après l'auteur, que la température d'incinération est plus basse. L'auteur conseille d'opérer dans une petite capsule placée sur un bec Bunsen. Pour des analyses scientifiques, il faut calculer les résultats d'après le schéma : cendres vraies = cendres au moufle — $Fe^2 O^3$ (dans les cendres), — SO^3 total (dans les cendres) + SO^3 des sulfates (dans le charbon) + CO^2 (dans le charbon) + pyrite + $Fe^2 O^3$ soluble (à l'état du sel ferreux).

La détermination tout à fait exacte des cendres dans un coke est difficile, parce qu'elle implique la connaissance exacte des matières minérales, celle des sulfates contenus dans les cendres et celle du S à l'état de sulfures.

Pour les cokes, l'auteur recommande de les incinérer au moufle à des températures non inférieures à 900° dans une atmosphère exempte de CO^2 (*Chem. Ztg. 38* (1914), 1.264-1.265 et 1.289-1.290 ; *Z. Bl.* I (1915), 273.)

50° Muck. — Die Chemie der Kohle.

(Troisième édition publiée par F.-W. Hinrichsen et S. Taczak, 1916.)

La partie traitant de l'analyse chimique des charbons s'étend de la page 290 à la page 342.

51° Georges Charpy et Marcel Godchot. — Sur l'oxydation des charbons.

Certains charbons chauffés à l'air à 120° s'oxydent, augmentent de poids et subissent une diminution de leur pouvoir calorifique. Ces observations, dues à Mahler, sont confirmées par les auteurs, qui ont examiné quatorze charbons du centre de la France.

La perte de poids subie après un chauffage de trois heures à 100° concorde presque complètement avec celle subie par les charbons placés dans le vide. La première correspond donc à la teneur en eau des charbons.

Le chauffage plus prolongé (trois mois) à 100° dans l'air, a provoqué une oxydation qui a amené une augmentation de poids de 3 à 5 % et une diminution du pouvoir calorifique de 3 à 13 %. La teneur en cendres et en matières volatiles n'est pas sensiblement influencée par un chauffage prolongé à 100°.

Il ne suffit donc pas, pour connaître la valeur d'un charbon, d'en déterminer la teneur en cendres et en matières volatiles. Il faut aussi en déterminer le pouvoir calorifique. (*C. R. Acad. Sc. 163* (1916), 745-747 ; *Z. Bl.* I (1917), 457-458.)

52° H. GROPPEL. — ANALYSES DE CHARBONS ET UNE NOUVELLE FORME D'EXAMEN DES CHARBONS.

L'auteur fait un exposé critique d'une série de procédés connus, et décrit une nouvelle forme de l'examen des charbons par laquelle il dose l'humidité, les matières volatiles et les cendres successivement dans le même tube de verre. La description de l'appareillage est illustrée à l'aide d'une figure dans l'original. La marche des opérations est décrite en détail ; la comparaison des résultats obtenus par les anciennes méthodes et par la nouvelle indique la valeur de celle-ci. (*Chem. Ztg. 41* (1917), 413-414 ; 431-434 ; *Z. Bl.* I (1917), 203.)

L'auteur préconise le dosage de l'humidité par le procédé gazométrique de ZEREWITINOFF. On extrait l'eau par la pyridine et on traite la solution par $IMgCH_3$ (iodure de magnésium-méthyle) ; on mesure le volume de méthane qui se dégage :

$$CH^3 Mg I + H OH \times CH^4 + Mg OH I$$

53° NOYES. — ANALYSE DES CHARBONS.

Rapport des Commissions de la Société Américaine pour l'Essai des Matériaux et de la Société Chimique Américaine.

Le rapport contient les règles à suivre pour la préparation et le prélèvement de l'échantillon (*J. Ind. Engin Chem. 9* (1917), 100-107 ; *Z. Bl.* I (1918), 307.)

54° E. MACK et C.-A. HULETT. — LA TENEUR EN EAU DES CHARBONS, AVEC QUELQUES REMARQUES SUR L'ORIGINE ET LA NATURE DES CHARBONS.

1° Teneur en eau et ses rapports avec l'origine et la constitution des charbons.

Le dosage de l'eau dans les charbons donne des résultats différents suivant le procédé employé à cette détermination. Plus la température est élevée, plus il y a d'eau expulsée ; il faut toutefois éviter, en chauffant à trop haute température, de provoquer la décomposition du charbon, ce qui aurait pour effet de produire aussi un peu d'eau. Les auteurs montrent qu'on peut chauffer jusqu'à 250°, même pendant plusieurs heures, sans que l'on trouve, à côté de l'eau expulsée, des produits de décomposition. L'explication de ce fait que l'eau se trouve si énergiquement *fixée* est que le charbon contient des substances colloïdales qui sont surtout abondantes dans la matière originelle, la tourbe, mais qui ne cessent de diminuer au cours des transformations progressives de la tourbe en substances bitumineuses, bitumes, houilles, anthracite et graphite. La teneur en eau est à peu près proportionnelle à la teneur en matières colloïdales du charbon. Ces hydrogels retiennent l'eau par adsorption. L'eau elle-même se forme par la transformation de la tourbe en substances plus stables, transformations au cours desquelles la température a joué un grand rôle tandis que celui de la pression serait négligeable, d'après les expériences de BERGIUS. (*J. Soc. Chem. Ind. 32* (1913), 463 ; *Z. Bl.* II (1913), 932.)

Pour déterminer la teneur de l'eau qui vient d'être définie, des prises d'essai ont été tamisées à travers des tamis très serrés et maintenues pendant des temps déterminés à température constante ; la perte en eau a été déterminée dans des appareils spéciaux. Plus la température est élevée, plus vite on s'approche de la valeur limite qui, à 250°, est atteinte en une demi-heure environ. On ne peut pas dépasser cette température, sinon la distillation du charbon commence. Plus le charbon est tamisé finement, plus vite l'équilibre est atteint. (*Amer. J. Science*, Silliman (4) *43* (1917), 89-110 Université de Princeton, laboratoire de physico-chimie ; *Z. Bl.* I (1917), 971.)

56° S.-A. HULETT, E. MACK et C.-P. SMYTH.

Dans des recherches antérieures, il a été montré que les charbons se trouvent à l'état colloï-

dal avec l'eau, de sorte qu'à 110°, on ne parvient pas à expulser toute l'eau. Il faut même chauffer les charbons presqu'à 300° et pomper continuellement la vapeur d'eau pour obtenir de bons résultats. Les auteurs ont chauffé leurs échantillons dans un appareil spécial à des températures déterminées ; l'eau pompée a été pesée de temps en temps jusqu'à poids constant. Ils ont choisi des températures de 230 à 275° et chauffé pendant une à deux heures. Les tableaux suivants montrent les résultats avec les anciens procédés (1) et avec le nouveau (II).

	I	II
New River.	1.10	1.50
Pittsburg	1.93	2.45
Indiana.	4.55	6.82
Wyoming	6.15	8.20

(*Amer. J. Science*, Silliman (4) *45* (1918), 174-184 ; *Z. Bl.* II (1918), 1.100.)

57° Sans nom d'auteur. — ANALYSE DES CHARBONS ET DÉTERMINATION DE LEUR POUVOIR CALORIFIQUE.

Après l'exposé des procédés de dosage des cendres, des matières volatiles, on recommande de calculer le pouvoir calorifique par la formule de Goutal : D = (8.150 C) + (A.M.) formule dans laquelle D = le pouvoir calorifique, C le carbone fixe, M les matières volatiles et A un coefficient qui varie avec la teneur trouvée pour les matières volatiles.

Il existe une formule due à GAULIN : D × 100 (W + cendres) 80-C (H^2O).

Dans cette formule, C est un facteur qui varie avec la teneur en eau. (*Rev. Chim. ind. 27* (1918), 268-269 ; *Z. Bl.* II (1919), 792.)

58° H. GRÖPPEL. — UNE NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE DES CHARBONS.

La prise d'essai, pesée, est introduite dans un tube de verre, ouvert aux deux bouts. Ce tube est réuni à un tube taré à Ca Cl^2 ; on y fait passer un courant d'hydrogène et l'ensemble est placé dans un bain d'acide sulfurique et on chauffe lentement à 105°. Trente minutes suffisent pour dessécher complètement l'échantillon. L'augmentation du poids du tube à chlorure calcique donne la teneur en *humidité*.

Matières volatiles. — On les détermine sur l'échantillon sec, dans une atmosphère d'hydrogène.

Cendres. — L'incinération du coke restant est faite dans un courant d'oxygène.

La quantité de goudron et d'eau produite pendant la détermination des matières volatiles est déterminée par la condensation de ces substances dans un tube en spirale rempli de perles de verre, réuni à l'appareil. (*Dingler's polytechnisches Journal* (1919), p. 134 de Lisky Cukrovar *38* (1919), 78 ; *Chemical abstracts 15* (1921), 2.166-2.167.)

59° Wilhelm ERHARD. — DOSAGE DES CENDRES DANS LES CHARBONS ET LES COKES.

L'auteur a employé avec avantage le four Mars. Il gagne du temps. (*Chem. Ztg. 43* (1919), 422 ; *Z. Bl.* IV (1919), 513.)

60° A.-E. FINDLEY. — PRÉCAUTIONS NÉCESSAIRES POUR LE BROYAGE DES ÉCHANTILLONS DE COKE PRÉLEVÉS EN VUE DE L'ANALYSE.

La teneur en cendres peut augmenter par suite du mélange de coke avec des parcelles de substance arrachées aux appareils de broyage. Cela se produit surtout lors du broyage des petits morceaux en poudre grossière. La pulvérisation ultérieure au mortier ne provoque plus d'augmentation du résultat des cendres.

L'auteur recommande d'envelopper le coke, pendant le premier broyage, dans un linge afin de ne pas le laisser au contact des appareils de pulvérisation. (*J. Soc. Chem. Ind. 38* (1919), 93-94 ; *Z. Bl.* IV (1919), 1.077.)

61° A. Zschimmer. — Préparation des échantillons et analyse élémentaire du charbon.

Du charbon séché à l'air est pulvérisé ; 50 à 100 grammes sont tamisés et la teneur en eau est déterminée avant et après le tamisage. Dans le cas de charbons ordinaires, la perte en eau pendant le tamisage est insignifiante (0.04 à 0.20 %), mais dans le cas des lignites elle peut être suffisante (0.62 à 0.88 %) pour provoquer des erreurs dans les analyses subséquentes.

L'auteur décrit ensuite le dispositif adopté pour l'analyse élémentaire. (*J. Gasbel. 62* (1919), 54-56 ; *Chem. Abstracts 14* (1920), 609.)

62° Horace C. Porter. — Essai des charbons pour cokeries et pour produits secondaires.

L'essai des charbons, tel qu'il se pratique dans les laboratoires, ne peut pas renseigner d'une manière satisfaisante sur le rendement et la nature du coke ni sur les produits secondaires, parce que la nature de la cokéfaction dépend de la masse, de la pression, du passage des matières volatiles contenant du carbone à travers la matière à transformer en coke, tous facteurs que l'on ne peut pas réaliser au laboratoire. (*Bull. Amer. Inst. Mining Engineers* (1919), (Septembre) 1.587-1.595 ; *Z. Bl.* II (1920), p. 311.)

63° Tideswell et R.-V. Wheeler. — Etudes sur la composition du charbon. Oxydation des constituants des charbons bitumineux.

Les auteurs ont étudié les phénomènes d'absorption de l'oxygène aux températures de 15°, 50° et 100° sur les constituants du charbon. Ceux-ci absorbent tous l'oxygène, le vitrain plus que le clairain et celui-ci plus que le durain. Ces différences se marquent surtout à 15°. Le fusain doit être considéré à part ; il a un pouvoir d'absorption élevé à basse température ; mais à 100° son pouvoir absorbant dépasse à peine celui du durain. Le vitrain et le clairain dénotent une plus grande tendance à *s'oxyder* et à s'allumer que le durain. Tandis que l'influence du fusain est incertaine, il est peu probable que le fusain ait une influence prépondérante à provoquer une combustion réelle du charbon après qu'un échauffement spontané a commencé, mais on peut admettre que l'absorption rapide de l'oxygène par le fusain à basse température s'accompagne d'un dégagement de chaleur suffisant pour élever la température moyenne de la masse, et pour faire réagir le vitrain (constituant le plus inflammable) plus rapidement avec l'oxygène. L'étude est continuée. (*J. Chem. Soc. London 117* (1920), 794-801 ; *Chem. Abstracts 14* (1920), 3.304-3.305.)

64° F.-S. Sinnatt.

L'auteur décrit les procédés d'échantillonnage, d'analyse et de séparation de constituants inorganiques que l'on rencontre dans les charbons bitumineux, et traite la question de la fusibilité des cendres. Il dose les carbonates par un procédé qui est une modification du procédé de Pettenkofer et décrit antérieurement (*Analyst*, Avril 1923). Le pouvoir agglutinant est déterminé par le procédé de Sinnat et Grounds (*Chem. Abstracts 14* (1920), 2.250-2.251); l'accroissement des matières volatiles par l'addition de matières inertes a été déterminé. L'auteur donne un résumé de huit résultats qu'il a obtenus en déterminant les matières volatiles par le procédé standard dans des creusets de matières différentes ; les résultats ont varié pour un charbon de 28.4 % à 36.1 % et pour un autre de 31.9 % à 37.8 %.

Il donne aussi un moyen de calculer la teneur en O^2, du charbon. (*Lancashire and Cheshire Coal Research Assoc. Bull.* 4 (1920), 38 ; par *Chem. Abstracts 14* (1920), 3.774-3.775.)

65° F.-S. Sinnatt et A. Grounds. — Influence de l'addition de matières inertes sur les matières volatiles dégagées quand le charbon est chauffé.

Les auteurs ont étudié l'effet du degré de finesse du charbon, de l'addition de matières inertes en proportions variées et de la finesse de la matière inerte sur le rendement en matières volatiles.

Contrairement à ce qu'avance SOMERMEIER (*J. Amer. Chem. Soc. 28* (1918), 1.002), SINNATT et GROUNDS ont trouvé que le charbon finement pulvérisé dégage plus de matières volatiles que le charbon grossièrement pulvérisé. Avec un mélange d'une partie de charbon à analyser pour quatre parties de charbon de cornue à gaz (carbonisé dans des conditions standard), la finesse du carbone ajouté a peu d'influence sur le pourcentage des matières volatiles du charbon. Cependant, en ajoutant le carbone au charbon sous différentes proportions et en chauffant dans les mêmes conditions, le pourcentage des matières volatiles a augmenté avec les additions croissantes de carbone jusqu'au moment où il y avait vingt parties de charbon de cornue à gaz pour une partie de charbon. Les résultats sont publiés pour huit échantillons-types du Lancashire ; les matières volatiles ont augmenté de 31.2 à 41.0 % (Arley) ; de 38.0 à 50.0 % (Bacon Mine) ; de 35.3 à 46.4 (Garswood 9 ft) ; de 33.9 à 43.2/% (Halle Hole) ; de 27.3 à 32.3. (Mountain Mixe) ; de 34.8 à 43.0 % (Pemberton 2 ft) ; de 31.7 à 45.3 % (Ravine Mine) et de 28.0 à 30.0 % (Hoo Cannel). (*Lancashire and Cheshire Coal Research Assoc. Bull. 3* (1920), 14; *Chem. Abstracts* 14 (1920), 3.775.)

66° A.-H. THWAITE. — EFFET D'UNE HUMIDITÉ EXCESSIVE DANS LES CHARBONS.

La teneur en humidité du charbon à coke doit aller de 8 à 10 %. Le charbon lavé peut être avantageusement égoutté lorsqu'on broie les gros morceaux de charbon, préalablement séparés du charbon pauvre, en morceaux de 2 lignes ou plus petits, avant le mélange.

Pour chaque % d'eau au-dessus de 8 % dans une charge, il faut 924 pieds cubes de gaz pour l'évaporer, une humidité excessive détériore les parois du four ; une teneur de 10 % ou plus en abrège la vie de 25 %. De plus, la période de carbonisation est prolongée d'au moins deux heures, pour chaque fois 2 % d'humidité en plus de 10 %. En ce qui concerne les sous-produits, jusqu'à 10 % d'humidité, il est nécessaire d'empêcher la décomposition des composés ammoniacaux, mais un excès au-dessus de 10 % est préjudiciable non seulement à la production d'ammoniaque, de goudron et des benzols, mais complique encore la fabrication, etc. (*Gas-World 72* (1920), n° 1.863, p. 10-11 (Coking and By-products Sec.) ; *Chem. Abstracts 14* (1920), 3.775.)

67° Marcel GODCHOT. — OXYDATION DES CHARBONS.

L'auteur a chauffé pendant un mois, un charbon de Blanzy (37.4 % de matières volatiles) à 100° ; il a augmenté de 3.15 % de son poids. Extraction à la pyridine, etc. (*C. R. Acad. Sc. 171* (1920), 32-34 ; *Z. Bl.* IV (1920), 374.)

68° Franz FISCHER et Hans SCHRADER. — DOSAGE DU GOUDRON PRIMAIRE AVEC UN APPAREIL DISTILLATOIRE EN ALUMINIUM (Aluminium Schwelapparat).

Les auteurs décrivent, à l'aide de trois figures, une cornue en aluminium pour la détermination du rendement en goudron, de l'eau et du coke par une distillation à basse température. L'appareil présente sur les cornues en verre ordinaires les avantages suivants : 1° Il permet d'éviter des surcharges locales (les parois de l'appareil sont relativement épaisses et le métal est bon conducteur de la chaleur).

2° Le contenu de l'appareil peut être chauffé uniformément en peu de temps. Le point de fusion de l'aluminium (657° C.) empêche de chauffer à des températures plus élevées. On introduit 20 grammes environ de charbon pulvérisé (pesés au trébuchet) dans la cornue d'aluminium et on chauffe celle-ci sur un triple brûleur de manière que la température de 500-520° soit atteinte en trente minutes ; on maintient cette température d'environ 500 degrés pendant un quart d'heure, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'égouttement de goudron, dans le petit ballon distillatoire qui sert de condenseur ait cessé. (Durée totale de l'opération : environ trois quarts d'heure.) On pèse le ballon, qui avait été taré vide, avec son contenu constitué par du goudron et de l'eau.

On dose l'eau de préférence par le procédé de distillation avec du xylol. Dans le résidu,

on dose le phénol par l'hydrate sodique et l'éther. Par les résultats obtenus, on voit que l'appareil en aluminium donne des résultats légèrement plus élevés que la méthode standard. Les auteurs présentent en un tableau les résultats de la distillation sèche de 30 échantillons, y compris des substances autres que des charbons, notamment des lignites, de la tourbe, de la sciure de bois, de la cellulose et des schistes bitumineux. (*Z. angew. Chem. 33* I (1920), 172-175 ; *Chem. Abstracts 14* (1920), 3.149-3.150.)

69º DEAN et STARK. — DOSAGE DE L'HUMIDITÉ DANS LES HUILES ET LES CHARBONS.

Les auteurs appliquent un procédé analogue à celui de Schläpfer. Ils opèrent sur 100 grammes de matière et 100 centimètres cubes d'un mélange constitué de 80 parties de xylène et de 20 parties de toluène.

Ils distillent à la vitesse de 2 à 4 gouttes à la seconde. L'opération dure une heure.

Le volume d'eau qui se sépare est lu à + 0.1 centimètre cube. (*J. Ind. Eng. Chem. 12* (1920), 486.)

70º A. DECLÈVE. — LES MATIÈRES VOLATILES DES HOUILLES.

Pour le calcul des matières volatiles du charbon pur, on se sert de la formule $V' = \frac{V}{100-C} \cdot 100$, dans laquelle V' exprime la teneur centésimale en matières volatiles du combustible proprement dit, V la teneur centésimale en matières volatiles du combustible tel quel, C = la teneur en cendres. Les résultats ainsi obtenus ne répondent pas à la réalité, mais la valeur de V' augmente pour des charbons de même provenance, avec la teneur en cendres. Ce fait s'explique par les changements que les constituants individuels des cendres (SiO^2, silicates, $CaCO^3$, $CaSO^4$. $Ca\,Cl^2$, $Fe\,S^2$), subissent lorsqu'on chauffe le charbon au rouge ; les produits gazeux notamment peuvent réagir sur le charbon ou sur les cendres ($S^2 + C = CS^2$; $CO^2 = C = 2\,CO$, etc.).

De ce fait, le rendement en coke obtenu dans un pareil essai est trop faible.

L'auteur montre théoriquement l'influence que toutes ces réactions peuvent avoir sur le résultat final. Comme l'analyse élémentaire et la détermination du pouvoir calorifique sont d'une exécution trop longue, il est nécessaire de déterminer le coefficient, au moyen duquel il convient de corriger la formule donnée plus haut, pour chaque espèce de charbon. (*Chimie et Industrie 6* (1921), 33-40 ; *Z. Bl.* IV (1921), 1.158.)

71º M. DOLCH. — MÉTHODE SIMPLIFIÉE D'EXAMEN DES CHARBONS.

Le charbon pesé est chauffé dans un tube en quartz transparent, placé dans un four électrique à enroulement nichrome. Les dosages du coke, de l'humidité, des cendres, du goudron, la nature et les quantités de gaz sont déterminés à l'aide d'un seul appareil. Pour éviter une combustion, on effectue la carbonisation dans une atmosphère d'azote ou de CO^2. Le passage d'un courant d'air sec sur le goudron accélère beaucoup la dessiccation de ce dernier. La production d'un brouillard de goudron est évitée si on chauffe lentement et si l'on emploie un charbon sec. L'humidité est déterminée au moyen d'un tube à chlorure calcique taré avant et après l'opération et saturé préalablement de CO^2. L'opération dure une heure (pour le dosage de l'humidité) ; pendant ce temps le tube est chauffé à 105º, on y fait passer un courant de CO^2.

Le coke est déterminé par une carbonisation à 800º pendant une demi-heure. Le tube à carbonisation est taré avant et après l'expérience.

Le poids de goudron plus celui des eaux ammoniacales peut être obtenu par la pesée du tube à goudron ; on le dessèche : on obtient ainsi la teneur en eau de constitution et celle du goudron sec. (*Mitt. Inst. Kohlenvergasung 3* (1921), 1-6 ; *Chemical Abstracts* 15 (1921), 2.706,)

72º A. DESSEMOND. — DOSAGE DES MATIÈRES VOLATILES DANS LES CHARBONS.

Les opérations analytiques les plus importantes pour la détermination de l'humidité, des

matières volatiles, des cendres, sont discutées. Dans la formule $V = \frac{v}{100-c}$, où c = % en cendres, v = % matières volatiles, dans le charbon pris tel quel et V = % des matières volatiles, cendres déduites, le calcul montre que la valeur de V augmente à mesure que la teneur en cendres augmente et que cette teneur devient l'infini lorsque la teneur en cendres = 100.

Après avoir discuté la formule et les erreurs habituelles des procédés d'analyse, l'auteur propose cette formule simple pour exprimer la teneur en matières volatiles, les cendres étant déduites.

$V = [v-(c/n)]/(100-c)$ formule où n = un coefficient variable dépendant des impuretés.

L'auteur donne de nombreux exemples d'analyses de charbon et propose de donner à n la valeur 10 ; ce nombre permettra d'obtenir la teneur avec une approximation suffisante pour la plupart des charbons. (*Rev. Ind. Min. 1* (1921), 451-456; *Chemical Abstracts 16* (1921), 1.000.)

73° William Arthur BONE et Léonard SILVER. — NOUVELLE MÉTHODE DE DOSAGE DES MATIÈRES VOLATILES QUE LES CHARBONS ABANDONNENT A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.

La nouvelle méthode consiste en ceci, qu'une quantité de charbon finement broyée est cokéfiée dans un tube en silice à une température déterminée. Le tube est chauffé dans un four électrique à résistance.

Si le charbon se décompose trop brusquement ou s'il dégage beaucoup de matières volatiles, on doit faire monter la température lentement.

La chauffe est réglée suivant la nature du charbon et la température poussée graduellement jusqu'à 900°. Un couple thermo-électrique permet de mesurer cette température.

Les résultats concordent, mais, en général, sont moins élevés que ceux fournis par la méthode dite « américaine » et par les méthodes exigeant l'emploi de creusets. Les auteurs font valoir en faveur de leur méthode les avantages suivants : 1° Connaissance exacte de la température et réglage facile de celle-ci ; 2° Ils évitent l'oxydation du charbon par l'emploi d'un gaz inerte ; 3° La carbonisation est complète et prolongée, d'ailleurs, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ; 4° Possibilité de recueillir les gaz en vue de leur examen ; 5° Obtention d'un coke qui a une forme cylindrique très convenable pour les essais ultérieurs. (*J. Chem. Soc. London 119* (1921), 1.145-52 ; *Chem. Abstracts 15* (1921), 3.899-3.900.)

75° H.-P. WILKINSON. — DÉTERMINATION DES MATIÈRES VOLATILES DANS LES CHARBONS.

L'auteur se sert d'un four de 5 centimètres de diamètre et de 10 centimètres de hauteur, fermé aux extrémités par des portes en silice, s'adaptant bien, de manière à assurer une bonne étanchéité. 100 grammes de charbon, passés au tamis n° 40 et chauffés à la température de l'étuve, sont versés rapidement dans le four, puis le couvercle est fixé ; celui-ci est percé de deux trous : un pour le dégagement des gaz et l'autre pour le couple thermoélectrique. Quand le dégagement de gaz a cessé, le coke résiduel est éteint par l'eau, séché et pesé. Les résultats en rendement et en qualité du coke concordent exactement avec ceux de la pratique. (*Chem. Met. Eng. 25* (1921), 925 ; *Chem. Abstracts 16* (1922), 630.)

76° REVISION DES ESSAIS STANDARD A.S.T.M.

Des méthodes standard sont décrites pour l'échantillonnage et l'analyse des charbons au laboratoire (sans plus, d'après les *Chemical Abstracts 16* (1922), 768 ; *Proc. Amer. Soc. Testing Materials 21* (1921), 835-838).

77° N.-E. RAMBUSCH. — COMPARAISON ENTRE LES ESSAIS DE CHARBONS DANS LES LABORATOIRES ET LES RÉSULTATS DE LA PRODUCTION DE GAZ DE GAZOGÈNE.

Travail sur l'analyse des produits. L'auteur opère sur 2 kilos de matière. (*J. Soc. Chem. Ind. 40* (1921), 293-300 ; *Chemical Abstracts 16* (1922), 1.000.)

78° Wolfram Fritsche. — Etude systématique des combustibles solides faite en tenant compte surtout de la détermination directe des matières volatiles.

Examen critique des méthodes d'analyse sous le rapport de l'étendue de leur application, de leurs causes d'erreurs et des limites de celles-ci.

1° Prise d'essai ; 2° Dosage de l'humidité ; 3° Dosage des cendres ; 4° Dosage du rendement en coke ; 5° Dosage du carbone et de l'hydrogène ; 6° Dosage de l'azote ; 7° Dosage du soufre ; 8° Détermination du pouvoir calorifique.

Les dernières parties du travail traitent de la détermination des matières volatiles et de la façon de comprendre le dosage du gaz primaire pendant la cokéfaction dans l'appareil de Fr. Fischer et H. Schrader (Aluminium Schwelapparat ; voir le n° 68, p. 334 du présent rapport). (*Brennstoffchemie* 2 (1921), 337-43 ; 361-67 ; 377-83 ; *Z. Bl.* II (1922), 411.)

79° Wo. Fritsche. — Forme simplifiée d'étude du charbon au point de vue surtout des matières volatiles.

L'auteur critique le mode opératoire de Dolch, consistant à employer 2 grammes comme prise d'essai qu'il chauffe au four électrique dans un appareil qui lui permet de doser l'humidité, les goudrons, les gaz, le rendement en coke et les cendres, dans une seule série d'opérations.

L'appareil, selon Wo. Fritsche, est trop compliqué, désavantage qui compense l'avantage d'opérer sur une prise d'essai unique. De plus, les résultats ne sont pas à l'abri de tout reproche.

Dolch avait proposé de substituer sa méthode à celle de Strache et Hiller, d'après laquelle on opère sur 0,1 gramme de substance. (*Brennstoffchemie* 2 (1921), 121-123 ; *Z. Bl.* II (1922), 412.)

80° M. Dolch. — Remarque a propos de la communication relative a une forme simplifiée d'étude des charbons.

L'auteur répond à Fritsche que si ses résultats ne sont pas à l'abri de tout reproche, ils sont au moins comparables. (*Brennstoffchemie* 2 (1921), 253-254 ; *Z. Bl.* II (1922), 412.)

81° W. Fritsche. — Remarques a propos de la communication relative a une forme simplifiée d'étude des charbons.

L'auteur répond à Dolch. Le mode opératoire à l'aide de l'appareil de Fr. Fischer et de H. Schrader (v. plus haut, n° 68, p. 334), présente l'avantage de renseigner le chimiste sur les propriétés du coke et de permettre une étude des goudrons, d'en déterminer notamment la teneur en phénols et en paraffine ; il permet également une étude des gaz plus approfondie, puisqu'on en recueille 1.5 à 2 litres.

La prise d'essai est beaucoup plus élevée que dans l'essai de Dolch. (*Brennstoffchemie* 2 (1921), 254.)

82° G. Delmarcel et E. Mertens. — Détermination des matières volatiles dans les charbons.

Les résultats obtenus par la méthode américaine (Amer. Coal Comm.) *J. Amer. Chem. Soc.* 21 (1899), 1.116-1.132), sont toujours un peu trop élevés ; cela est dû à une combustion du coke après le départ des matières volatiles. Plus la chauffe est prolongée après la disparition de la flamme autour du couvercle du creuset, moins les résultats sont exacts.

Les auteurs ont étudié la marche du dosage par le procédé de Muck, à l'aide d'un creuset de platine dont le couvercle est percé d'un trou donnant passage à une canne thermo-électrique ; ils ont été amenés à distinguer dans l'opération quatre phases qu'ils ont traduites par des diagrammes, portant en ordonnées les pertes de poids, et en abscisses, le temps. La première phase, qui dure dix à vingt secondes, correspond au départ de l'eau d'humidité, des gaz

occuls, de très minimes quantités de matières volatiles du charbon, et à une très légère combustion due à l'air contenu au début dans le creuset ; la perte de poids due à cette combustion est négligeable (inférieure aux erreurs expérimentales). Dans une deuxième période, représentée par une ligne droite dans le diagramme, la proportion de matières volatiles dégagées est proportionnelle au temps ; les auteurs appellent cette portion de la courbe « courbe de distillation » ; une troisième période est celle durant laquelle le dégagement des matières volatiles se ralentit et la combustion commence ; enfin une quatrième période, représentée par une droite, correspondant à la combustion du coke, la perte de poids étant proportionnelle au temps et due entièrement à la combustion.

La véritable teneur en matières volatiles est obtenue par le prolongement jusqu'à leur rencontre, de la courbe de distillation et de la ligne de combustion. L'ordonnée du point d'intersection représente la teneur en matières volatiles. Quand on prolonge la courbe de distillation jusqu'à l'axe des x, celui-ci est coupé en un point très voisin de celui qui représente le temps où la flamme apparaît autour du couvercle. On peut même le confondre avec lui sans erreur apppréciable. Ce temps peut être noté et utilisé comme un des points nécessaires à l'établissement de la courbe. On trouve les trois autres points, d'abord en arrêtant l'opération avant que la flamme ait disparu autour du couvercle du creuset ; on laisse refroidir, on pèse le creuset et son contenu. On obtient ainsi le deuxième point. Les deux points sur la ligne de combustion sont obtenus à l'aide d'une nouvelle prise d'essai que l'on chauffe jusqu'à ce que la flamme ait disparu (cinq minutes, par exemple) et pesant après refroidissement. On répète cette dernière expérience que l'on prolonge pendant un temps plus long (par exemple, dix minutes).

Le procédé est désigné par les auteurs sous le nom de *Méthode des trois points*.

Pour les besoins de la pratique, le résultat peut être obtenu avec une approximation suffisante (0.2 % de différence au maximum) si on se contente des deux points sur la droite de combustion et si on prolonge cette droite jusqu'à l'axe des y. Le point d'intersection de la droite et de cet axe donne l'ordonnée correspondant à la teneur en matières volatiles. Ce procédé a été appelé par les auteurs : *Méthode des deux points*.

Pour les besoins industriels, elle est suffisamment exacte. Le mode opératoire recommandé est le suivant : 1 gramme de charbon finement pulvérisé est pesé dans un creuset de platine de 3 centimètres de haut et de 3 centimètres de large (à la partie supérieure) ; on le munit d'un couvercle qui s'y adapte bien et on le place sur un triangle en fil de platine de manière que le fond du creuset soit à 3 centimètres du bec Bunsen donnant une flamme de 18 centimètres de hauteur. Le creuset est chauffé pendant cinq minutes et pesé après refroidissement ; la perte de poids est rapportée à 100 parties du charbon original ; soit Y^1 cette teneur. Le creuset et son contenu sont chauffés pendant une nouvelle période de cinq minutes et pesés de nouveau après refroidissement. La perte de poids totale est rapportée à 100 parties du charbon primitif ; soit Y^2 cette nouvelle teneur. La teneur réelle en matières volatiles est donnée par l'équation : $x = 2\,Y^1 - Y^2$; on en déduit la teneur en humidité et on obtient la teneur en matières volatiles du charbon. (*Bull. Féd. Ind. Chim. Belgique* I (1921), 5-27 et 75-83 (publié avec le *Bull. Soc. Chim. Belgique.*) (*Chem. Abstracts 16* (1922), 2.976-2.977.)

83° N.-C. Pitcher, E. Stansfield, R.-T. Hollies, J.-W. Lewis, N.-H. Atkinson et C.-A. Robb. — Travaux sur les charbons.

Troisième rapport du Conseil de recherches scientifiques industrielles d'Alta (1922), 15-37.

Un échantillonneur-broyeur portatif pulvérise d'abord le charbon en grains de la grosseur de 1/2'' et en prélève simultanément le 1/4. Cette fraction est rebroyée à la finesse de 1/4'' et de nouveau 1/4 de cette portion est retenu ; l'échantillon final est pulvérisé à la finesse voulue. Des essais de finesse de mouture et l'analyse chimique de l'échantillon retenu et de

la partie rejetée, ont montré que les résultats pour le dosage des cendres doivent concorder à moins de 0.2 %.

La méthode suivante a été adoptée pour la détermination des matières volatiles des charbons sous-bitumineux et des lignites. On pèse la prise d'essai usuelle dans un creuset, on couvre ; on la dépose sur un scorificatoire de 3 pouces de diamètre et on l'introduit pendant cinq minutes dans un moufle chauffé électriquement à 725° ± 25° ; on l'enlève et on chauffe immédiatement comme d'habitude pendant six minutes à 950° ± 20° dans un four électrique ou un four à gaz. Les résultats les plus concordants ont été obtenus avec moins d'attention de la part du chimiste par cette méthode que par la méthode A.S.T.M.

La Commission a établi comme suit une méthode de comparaison de la valeur calorifique du charbon proprement dit. Le charbon est partagé en fractions au moyen d'une ou de plusieurs solutions de p. spécif. 1.30 à 1.55 ; les auteurs ont porté en diagramme le pouvoir calorifique (rapporté à la matière sèche) et la teneur en cendres (calculée sur la matière sèche) ; tous les points sont sur une ligne droite.

De même tous les échantillons provenant d'une même couche donnent des points qui se trouvent sur une même ligne, pourvu que les charbons aient été extraits à la même époque.

Des charbons emmagasinés pendant une période prolongée donnent un autre graphique et la comparaison avec la ligne obtenue avant et après l'emmagasinage donne une meilleure idée des changements subis par le charbon que ne le feraient des analyses régulières.

Les appareils employés pour les séparations par flottage sont décrits en détail. (*Third ann. Report. Sci. Ind. Research Council of Alta* (1922), 15-37 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 892-893.)

84° J. Bradwell. — Analyse du charbon dans la pratique du four a coke.

L'auteur parle de méthodes habituelles employées aux établissements Nunnery pour le dosage de l'humidité, des cendres, des matières volatiles et le carbone fixe, et établit quelques facteurs qui affectent leur exactitude. Quelques méthodes modernes de détermination de la valeur cokéfiante d'un charbon pourraient avantageusement être employées. Il en décrit quelques-unes : détermination des composés γ dont dépend essentiellement la qualité cokéfiante du charbon ; les bons charbons à coke en contiennent 12 à 15 % ; détermination des produits humiques ; les charbons à coke ne doivent pas en contenir plus de 2 à 3 % ; l'index d'oxydation : pour des charbons à coke, celui-ci va de 1 à 2 % ; essai à haute et à basse température, le premier par la méthode de Lessing, le second par la méthode Fuel Research Board ; dosage des matières volatiles par la méthode de Wilkinson ; S par la méthode de Powell et Parr.

Une méthode de dosage du fusain, constituant qui n'est pas favorable à la production de coke, n'a pas été inventée. (*Iron and Coal Trades Rev.* 104 (1922), 452 ; et *Gas World 76* n° 1.967 (*Coking Sect.*), 10-12 ; *Chem. Abstracts 16* (1922), 1.849.)

85° S.-W. Parr. — Classification des charbons.

Classification basée sur le pouvoir calorifique et sur la teneur en matières volatiles. (*J. Ind. Eng. Chem. 14* (1922), 919-922 ; *Chem. Abstracts 16* (1922), 3.741.)

Ce mémoire a été résumé dans la première séance de la Commission des Combustibles solides lors de la Conférence tenue à Cambridge en 1923.

86° E. Sainte Claire-Deville. — Dosage des matières volatiles dans les charbons.

L'auteur introduit 2,5 grammes de charbon dans un creuset de platine épais à fond ovale muni d'un couvercle avec cheminée de 5 millimètres de diamètre. Le creuset est placé sur un bec Meker dans un petit four séparé (pour éliminer les erreurs dues à la perte de chaleur par rayonnement, variable avec les creusets). On chauffe deux minutes jusqu'à ce que la flamme, au-dessus de la cheminée, ne soit plus lumineuse ; il y a un couvercle perforé placé sur le four ;

la température monte en une minute jusqu'à ce que la flamme d'hydrogène meure dans la cheminée. Le creuset est déposé sur un support en fer ; quand il est froid, on retire le coke et on le pèse ; le dépôt sur le couvercle du creuset étant enlevé. (*Gas World 77* (1922), 112 ; *Chem. Abstracts 16* (1922), 4.045.)

87° J. RUTTEN. — EXAMEN DES CHARBONS.

L'auteur recommande de broyer les charbons immédiatement avant de prélever l'échantillon pour la détermination de l'humidité, afin d'éviter toute perte d'eau. Il préconise la dessiccation à 105° dans une atmosphère d'azote bien desséché. Il opère sur un gramme qu'il chauffe pendant une heure.

Pendant le dosage des matières volatiles, l'auteur fait passer un courant d'azote bien sec dans le creuset de platine dont le couvercle est troué comme un creuset de Rose. Il chauffe pendant cinq minutes.

Les cendres sont dosées par incinération, au moufle, de 1 à 2 grammes dans un incinérateur en porcelaine. Les cendres doivent être examinées à la loupe car il peut y rester de petits morceaux de charbon non brûlé. (*Het Gas 42* (1922), 59-63 ; *Chem. Abstracts 16* (1922), 4.324.

88° G.-A. BRENDER A BRANDIS et Fr. C.-J. VERGEER. — DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN EAU DES LIGNITES.

Il résulte de l'étude approfondie de l'auteur que la dessiccation du lignite à 104° C. dans un courant d'azote donne, par pesée de H^2 O dans des tubes à chlorure calcique, un résultat pratiquement exact. L'erreur, d'ailleurs très minime, est due à la fixation dans les tubes d'un peu de CO^2 et d'une quantité beaucoup plus minime encore de H^2 S.

L'auteur a fait l'analyse des gaz qui se dégagent du lignite.

L'augmentation de poids des tubes à chlorure calcique, correspondant à 53,22/% du poids de la matière, se décompose comme suit : 52,706% d'humidité; 0,024% d'hydrocarbures condensés ou absorbés ; 0,39 % CO^2 ; 0,09 % H^2 S, 0,01 % CO ou CS^2. Le dosage par pesée des tubes à Ca Cl^2 donnerait donc un résultat trop élevé de 0,5 %. La dessiccation à l'air, à 100-105°, a donné à l'auteur un résultat de 54,10/% (Il ne dit pas pendant combien de temps il a chauffé le lignite). (*Brennstoffchemie 3* (1922), 353-355.)

89° G.-A. BRENDER A BRANDIS. — DÉTERMINATION DES MATIÈRES VOLATILES DANS LES CHARBONS.

L'auteur compare la méthode de MUCK, la méthode de BOCHUM et la méthode américaine (*J. Amer. Chem. Soc. 21* (1899), 1122), du comité américain pour l'analyse des charbons.

La méthode américaine est la meilleure, pour les raisons suivantes :

1° Elle donne les teneurs les plus élevées, qui sont les plus exactes.

2° Elle est indépendante du coefficient personnel puisque le temps est exactement déterminé (sept minutes), tandis que les autres méthodes prescrivent de chauffer jusqu'à ce que la flamme ait disparu autour du couvercle, ce qui est parfois difficile à percevoir.

3° Pour les anthracites et les cokes, la méthode américaine est la seule qui soit applicable puisque là, il n'y a pas de flamme produite par le départ des matières volatiles.

4° Le coke restant dans le creuset par la méthode américaine est identique en qualité avec celui obtenu dans la pratique.

5° Les résultats analytiques obtenus par la méthode américaine concordent mieux entre eux que ceux des autres méthodes, y compris celle pour laquelle on emploie l'azote.

6° La méthode américaine a été adoptée comme méthode standard dans toute l'Angleterre et aux États-Unis et par le septième Congrès de chimie appliquée, tenu à Londres. (*Het Gas* 42 (1922), 63-67 ; *Chemical Abstracts 16* (1922), 4324.)

90° R.-J. Boddaert. — Examen des charbons.

La dessiccation et le chauffage des échantillons de charbon dans une atmosphère d'azote pur sont des opérations trop compliquées pour des laboratoires industriels.

Pour le dosage de l'humidité, on obtient des résultats satisfaisants si on opère sur 3 grammes disposés sur une plaque de Pétri à 105° jusqu'à poids constant.

Le dosage des cendres donne le même résultat dans un creuset de platine que dans un creuset de porcelaine.

Pour les matières volatiles, on devrait adopter la méthode américaine. (*Hel Gas 42* (1922), 121-124 ; *Chemical Abslracls 16* (1922), 4.324.)

91° E. Mertens. — Sur l'oxydabilité des charbons et le dosage de l'humidité.

L'auteur a exposé à l'étuve chauffée à 105°, une nacelle contenant quelques grammes de charbon et a suivi, par des pesées à intervalles réguliers, les variations de poids de l'échantillon.

Il a opéré sur une prise d'essai de 3 grammes de charbon (tamisé au tamis de 4.900 mailles par centimètre carré) répartis sur une surface circulaire de 4 centimètres de diamètre. Il a tracé le diagramme des variations de poids, ce qui permet de voir aisément dans ces variations deux périodes bien distinctes : une première, caractérisée par une brusque diminution du poids et correspondant au départ de l'humidité ; puis une période de longue durée, pendant laquelle l'échantillon gagne constamment du poids ; c'est la période d'oxydation.

Le minimum est atteint déjà avant la quinzième minute. La détermination de l'humidité par la méthode de distillation avec du xylène, donne sensiblement le même résultat (0,96 % pour l'échantillon examiné). Au bout de trente-six heures de séjour à l'étuve à 105°, l'échantillon a repris son poids primitif ; après quatorze cents heures, l'échantillon dépasse son poids primitif de 5,97 % et l'allure de la courbe semble indiquer que l'oxydation n'est pas terminée.

Si on néglige la faible oxydation qui se produit pendant les quinze premières minutes, on peut considérer que le minimum de la courbe correspond à la teneur en humidité de l'échantillon. L'auteur ajoute que la rapidité avec laquelle ces variations se produisent, rend malaisée la détermination de ce minimum.

L'existence de ces phénomènes d'oxydation rend illusoires les résultats obtenus par les procédés dits « à poids constant ».

Certains auteurs préconisent une dessiccation à durée fixe, une heure par exemple; cette détermination est absolument arbitraire et ne peut conduire à aucun résultat sérieux.

L'auteur préfère le procédé de dosage par distillation avec du xylène. (*Bull. Féd. Ind. Chim. Belgique 1* (1922), n° 9, 361 à 364, publié avec le *Bull. Soc. Chim. Belgique 16* (1922), n° 6.)

92° André Marinot. — Dosage de l'eau dans les combustibles.

Pendant la dessiccation à l'étuve, il peut se dégager avec l'eau des produits de décomposition volatils, notamment de l'anthracène. L'auteur opère comme suit : il tare deux matras de 100 cm^3 contenant chacun 10 à 15 grammes de matières, fermés par des bouchons à deux trous, par lesquels passent les tubes d'amenée et de sortie des gaz. Les matras sont placés dans un bain-marie bouillant. Pour effectuer le dosage, on fait passer un courant lent d'hydrogène sec pendant une heure et demie à deux heures ; le gaz chargé de l'eau passe à travers un tube vertical servant de réfrigérant à air, où l'anthracène cristallise, et passe ensuite dans un tube à chlorure calcique taré. On pèse le matras et les tubes. S'il n'y a pas de précipité dans le réfrigérant à air, la perte de poids des matras doit être égale à l'augmentation de poids du tube à chlorure calcique = H^2O. Sinon la différence des deux = l'anthracène dégagé. (*Ann. Chimie anal. appl. 4* (1922), 7-8 ; *Centr.* II (1922), 653.)

93º Wolfram FRITSCHE. — ETUDE SYSTÉMATIQUE DES COMBUSTIBLES SOLIDES.

L'auteur expose les principes du calcul du rendement en gaz, de l'analyse des gaz (H^2S, CO^2, hydrocarbures à l'état de vapeurs), de la détermination du pouvoir calorifique, de l'influence des conditions différentes d'expérience sur les rendements et sur la cokéfaction à basse température dans l'appareil en aluminium de Fr. FISCHER et H. SCHRADER (voir nº 68, p. 354 du présent rapport) : influence de la rapidité de la chauffe et du degré d'humidité de la matière, l'influence de la température final,e sur les rendements dans la cokéfaction à basse température, la détermination de la compositiondes gaz, dans différents intervalles de température et le mode opératoire appliqué aux différents combustibles. (*Brennstoffchemie 3* (1922), 4-10 ; 18-25 ; *Z. Bl.* II (1922), 1.004.)

94º H.-E. LLOYD et F.-W. YEAGER. — DOSAGE DES MATIÈRES VOLATILES COMBUSTIBLES DANS LES COKES DE CHARBONS BITUMINEUX.

Les auteurs prouvent que les résultats sont très différents suivant la forme et la grandeur du creuset, l'importance de la prise d'essai, la nature et la durée de la chauffe. (*J. Ind. Engin. Chem. 14* (1922), 220 ; *Centr. Bl.* II (1922), 1.004.)

95º E. MERTENS. — DOSAGE DE L'HUMIDITÉ DANS LA HOUILLE PAR LA MÉTHODE DU XYLÈNE.

L'auteur rappelle le principe de ce dosage dû à SCHLÄPFER, et décrit l'appareillage ainsi que le mode opératoire (*C. angew. Chemie 27* (1914), 52 à 56). Il marque sa préférence pour ce procédé parce qu'il ne se limite pas à la houille mais s'applique à la plupart des combustibles solides et liquides. (huiles, goudrons, lignites, tourbe, agglomérés, briquettes, boulets, etc.). (*Bull. Féd. Ind. Chim. 2* (1922), nº 3, p. 109 à 118 ; publié avec le *Bull. Soc. Chim. Belgique 31* (1922), nº 12.)

96º GOUTAL. — DIFFÉRENCES OBSERVÉES DANS LA DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE ET DES MATIÈRES VOLATILES DANS LES COMBUSTIBLES SOLIDES.

On obtient, dans la détermination du pouvoir calorifique par la bombe de Mahler, des différences allant jusque 5 % et dans celle des matières volatiles des écarts de 15 %.

Pour le pouvoir calorifique, les différences proviennent de mesures inexactes des températures, d'un mauvais emplacement de l'appareil, d'une détermination défectueuse de l'équivalent en eau, et de la présence de gaz combustibles dans l'oxygène.

Les différences dans les résultats de dosages des matières volatiles sont dues au manque de méthode standardisée. L'auteur propose pour cette détermination : 1º de tamiser le charbon à travers un tamis de 225 mailles par centimètre carré ; 2º d'opérer sur 4 à 6 grammes ; 3º d'employer un creuset de porcelaine ; 4º de le préserver du contact direct de la flamme par l'emploi du four électrique, du double creuset ou du moufle ; 5º la température doit monter lentement à 1.000º en une demi-heure ; 6º la température finale doit être maintenue pendant un quart d'heure ; 7º La température doit être revenue à 200º avant qu'on ouvre le creuset pour le mettre dans une atmosphère sèche (exsiccateur).

Moyennant ces précautions, les différences sont inférieures à 1 millième du poids du charbon employé. (*Revue Universelle des Mines 14* (1922), 467-476 ; *Rev. Ind. minérale* (1922), 337-338, par *Chem. Abstracts 17* (1923), 1.123.)

97º A.-C. FIELDNER, W.-A. SELVIG et J.-W. PAUL. — ANALYSES D'ÉCHANTILLONS DE CHARBONS DE MINE ET ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS SUR WAGONS, PENDANT LES ANNÉES FISCALES 1916-1919.

Analyse de quelques milliers de charbons provenant de toutes les parties des États-Unis. Souvent l'analyse élémentaire est donnée.

Description des échantillons. — Bibliographie des publications relatives à l'analyse des charbons, sauf le rapport du Geological Survey, et résumé des méthodes d'échantillonnage et d'analyse. (*Bur. Mines, Bull.* nº 193 (1922), par *Chem. Abstracts 17* (1923), 3.594.)

98º Dosage de l'eau dans les charbons, goudrons, huiles, etc., par le xylol.

Description d'un appareil fonctionnant comme un Soxhlet. (*Chem. Ztg. 46* (1922), 1.149.)

99º Lessing. — Nouvelles méthodes de dosage des matières volatiles.

Le dosage des matières volatiles est influencé par un grand nombre de facteurs : le temps, la température, la grandeur du creuset et l'épaisseur de ses parois, la longueur de la flamme, la qualité du gaz, le modèle du brûleur, et sa distance du creuset. Les résultats peuvent être trop élevés par oxydation partielle et par projection de parcelles, ou trop faibles s'il y a pyrogénation du goudron ou cokéfaction insuffisante. Les méthodes usitées permettent uniquement de classer les charbons en cokéfiants ou non et en foisonnants ou non.

L'auteur a adopté pour ce dosage un appareil se composant essentiellement de deux tubes de quartz. L'un de ces tubes, fermé à l'une de ses extrémités par un fond plat, est destiné à recevoir la prise d'essai. Le second tube, également fermé à l'une de ses extrémités par un fond plat, est d'un diamètre inférieur au premier ; on le glisse dans celui-ci de manière que la prise d'essai reste emprisonnée entre les deux fonds des tubes. On chauffe électriquement la partie inférieure de ce dispositif ; les matières volatiles se dégagent par l'espace circulaire, étroit, qui reste libre entre les deux tubes. Les résultats concordent bien.

On peut contrôler à l'aide de cet appareil la température finale, la vitesse de chauffage, l'humidité, les cendres, etc.

L'auteur a adapté au tube le plus large, un tube de dégagement qui lui permet de recueillir, après filtration à travers de l'ouate, le gaz dégagé dans un eudiomètre et d'en mesurer le volume. (*Fuel 2* (1923), 152.)

100º D.-J.-W. Kreulen. — Dosage des matières volatiles dans les charbons, l'anthracite et calcul du résultat rapporté a la matière sèche ou au combustible proprement dit (cendres déduites).

S'appuyant sur ses expériences, l'auteur montre que le dosage des matières volatiles rapporté à la matière sèche donne des résultats différents suivant que l'on opère sur le charbon humide ou sur le charbon sec ; la teneur, calculée en matières volatiles, augmente d'abord avec la teneur en humidité jusqu'à un maximum puis diminue jusqu'à devenir négative. Si la nature du charbon y est pour quelques chose, les différences sont cependant influencées principalement par les deux causes suivantes, agissant en partie dans le même sens, en partie en sens contraire :

a) Formation de gaz à l'eau et en tout cas de CO^2 et de H^2.

b) Agglutination plus forte ou plus faible suivant que le charbon est humide ou sec, aboutissant à un isolement plus ou moins grand de l'intérieur du charbon, et obtention à l'intérieur d'une température plus ou moins élevée pendant le dosage.

En application du principe de la constance de combustible proprement dit, d'Aufhauser, il convient de faire le dosage sur le charbon préalablement séché ; de même il faut déterminer l'influence des cendres sur le charbon sec. (*Chem. Weekblad 20* (1923), 225-229 ; *Z. Bl.* IV (1923), 171.)

101º D.-J.-W. Kreulen. — Dosage des matières volatiles dans les charbons et anthracites.

Par le procédé de Bochum pour la détermination de l'humidité et des matières volatiles, l'auteur a trouvé, avec 50 échantillons de charbon, qu'il y a une différence entre la teneur centésimale des matières volatiles, calculées sur le charbon sec, alors que le dosage a été effectué

avec le charbon humide, et la teneur trouvée lorsque le dosage est effectué directement sur le charbon préalablement desséché.

La différence est d'autant plus forte que le charbon est plus humide ; cela est dû à une réaction de l'eau et du C, ou à une meilleure adhérence entre elles des particules de charbon humide. (*Chem. Weekblad 20* (1923), 225-229 ; *Chem. Abstracts 17* (1923), 2.179-2.180.)

102º F.-C. Wirtz. — Discussion de l'analyse industrielle des charbons.

L'auteur traite, d'une manière approfondie, la question du prélèvement de l'échantillon et du mode opératoire analytique. Des expériences faites dans des laboratoires différents sur un même échantillon, notamment à propos du dosage des matières volatiles, ont donné des résultats peu concordants allant parfois de 36,8 % à 40,8 %. (*Chem. Weekblad 20* (1923), 273-279 ; *Z. Bl.* IV (1923), 171.)

103º T.-J. Drakeley et W.-O. Jones. — Densité et teneur en humidité des charbons.

Drakeley a montré dans un travail antérieur (*Trans. Inst. Min. Engin. 59* (1919-20), 71), que le poids spécifique d'un morceau de charbon est variable et qu'il dépend, dans une certaine mesure, des conditions atmosphériques auxquelles le charbon a été exposé. Les auteurs appuient cette affirmation sur de nouvelles expériences faites depuis la publication du premier travail et exposent les résultats de leurs recherches par des figures et des tables.

Il est à remarquer que dans le dosage de l'eau, à côté de la perte de poids due au départ de l'eau, résultant de la dessiccation, il peut se produire une augmentation de poids due à la fixation d'oxygène qui, pour la plupart des buts, est négligeable. (*J. Soc. Chem. Ind. 42* ; T., p. 163-166 ; *Z. Bl.* IV (1923), 473-474.)

104º R. von Walther et H. Steinbrecher. — Méthode industrielle d'analyse des matières volatiles des charbons.

Les auteurs revendiquent la priorité du procédé décrit par Freund (*Cent. Bl.* II (1923), 495) pour doser et recueillir les goudrons et l'eau de goudron. (*Brennstoffchemie 4* (1923), 56 ; *Z. Bl.* IV (1923), 474.)

105º F.-C. Wirtz. — Analyse et prélèvement d'échantillons de charbons.

Description féjà faite ailleurs (*cf. Chem. Weekblad 20* (1923), 273 ; *Centr. Bl.* IV (1923), 171 ; *Het Gas 43* (1923), 348 ; *Z. Bl.* IV (1923), 750.)

106º H. Winter. — La dispersion des cendres dans les charbons.

L'auteur montre, par des préparations microscopiques, que les matières minérales sont réparties d'une façon irrégulière dans le charbon. On ne doit pas se baser uniquement sur la teneur en cendres pour apprécier un charbon. Toutefois, les charbons brillants sont plus pauvres en cendres que les charbons mats. (*Brennstoffchemie 4* (1923), 212 ; *Z. Bl.* IV (1923), 894.)

107º Ed. Donatt. — Influence de la pyrite des charbons sur la consistance des cendres.

Lorsque la pyrite n'est pas grillée immédiatement par l'oxygène, elle se transforme en Fe S et S ; ce dernier réagit avec $Fe^2 O^3$ existant dans le charbon et avec C pour former également du Fe S. Celui-ci rend les cendres, lorsqu'elles arrivent à leur point de fusion, collantes et visqueuses; les cendres peuvent alors englober des parcelles de charbon qui échappent ainsi à la combustion. Bien que Fe S soit un constituant secondaire des cendres, il suffit à provoquer la formation de scories pouvant contenir 30 % ou plus de matières combustibles. (*Brennstoffchemie 4* (1923), 211-212 ; *Z. Bl.* IV (1923), 894.)

108º Jules Dautrebande. — Analyse et recherches sur le charbon.

L'auteur décrit le mode de dosage de l'humidité, des matières volatiles, du S, des cendres, de la détermination du pouvoir calorifique et du pouvoir agglutinant. (*Rev. Chimie Ind. 32* (1923), 253-259 ; *Centr. Bl.* IV (1923), 993.)

109° J.-W. Kreulen. — Facteurs qui déterminent la qualité du coke obtenu au laboratoire par le procédé de Bochum modifié.

Le coke obtenu suivant les indications de l'auteur (*Chem. Weekblad 20* (1923), 225-229 et *Chem. Abstr. 17* (1923), 2.179-2.180) à partir du charbon sec, est plus uni que celui obtenu à l'aide de charbon humide.

Un charbon ayant une certaine teneur en humidité et donnant un coke cohérent, peut donner un coke pulvérulent si on l'a desséché avant de le chauffer à haute température.

Pour apprécier la cohérence du coke, il faut chauffer le charbon après dessiccation. (*Chem. Weekblad 20* (1923), 304-307 ; *Chem. Abstracts 17* (1923), 2.488.)

110° M. Wirtz. — Dosage des matières volatiles dans les charbons.

Des essais en vue de la standardisation du dosage des matières volatiles dans les charbons ont conduit à une modification de la méthode américaine, la différence principale étant un chauffage de trois minutes seulement. Par des déterminations ayant duré des temps différents et avec des creusets différents, et par l'étude des effets de l'oxydation, l'auteur a trouvé que l'oxydation est minime quand on fait usage d'un petit creuset et que celui-ci est enveloppé par une grande masse de flamme. (*Fuel 2* (1923), 317-321 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 457.)

111° D.-J. Kreulen. — Phénomènes d'oxydation dans le dosage des matières volatiles dans les charbons et l'anthracite par le procédé de Bochum, modifié ; influence de la teneur en cendres des charbons sur les résultats.

Les différences dans les résultats par suite de l'oxydation sont indépendantes de l'espèce de charbon, mais dépendent du temps de chauffe et d'un facteur constant pour un creuset donné, et diffèrent d'un creuset à un autre. En mélangeant les charbons avec des quantités variables de cendres, l'auteur a remarqué une augmentation dans la teneur en matières volatiles. Dans des essais avec du quartz en farine, il a constaté avec un charbon une diminution du taux des matières volatiles, avec un autre charbon, un résultat irrégulier. Le temps nécessaire pour expulser du mélange les gaz combustibles, diminuait au fur et à mesure que la teneur en cendres augmentait. La nature de la matière inerte ajoutée à une influence sur le résultat et sur l'aspect du coke (*cf. Chem. Weekblad 20* (1923), 304 ; *Z. Bl.* IV (1923), 343), ce qui a une importance dans la détermination du pouvoir agglutinant des charbons. (*Chem. Weekblad 20* (1923), 553-555 ; *Z. Bl.* I (1924), 1.299.)

112° J.-H. Steinkampf. — Dosage des matières volatiles dans les houilles.

L'auteur a étudié comparativement le procédé de Muck, le procédé de Bochum et le procédé américain ; il s'est servi d'un brûleur Bunsen et d'un brûleur Méker, dont il recommande l'emploi.

RÉSULTATS

Espèces de charbons	Matières volatiles calculées sur le charbon sec					
	Muck		Bochum		Américain	
	Bunsen	Méker	Bunsen	Méker	Bunsen	Méker
Tout-venant à gaz . . .	27.45	28.10	28.34	28.70	28.87	28.80
Houillère Benwell. . .	29.80	30.05	30.10	30.40	30.35	30.30
Houillère Priestmann .	29.90	30.30	30.45	30.80	30.92	30.88

La concordance est meilleure avec un bec Méker. (*Brennstoffchemie 4* (1923), 52-54 ; (Haarlem, Hollande) ; *Z. Bl.* II (1923), 975.)

Complément dans *Chem. Abstracts :*

Méthode de Muck. — 1 gramme dans un creuset de platine de 3 centimètres de profondeur, muni d'un couvercle s'adaptant bien ; la flamme du brûleur Bunsen doit envelopper tout le creuset. Le fond du creuset est à 3 centimètres du brûleur. L'auteur cesse de chauffer quand la flamme disparaît au bord du couvercle.

Bochum. — 1 gramme de charbon dans un creuset de platine de 40 millimètres sur 20 millimètres. Le couvercle, qui s'adapte bien, est percé d'un trou de 2 millimètres de diamètre. La flamme du bec Bunsen a 18 centimètres ; le fond du creuset est à 7 centimètres du bec. Chauffer jusqu'à extinction de la flamme au bord du couvercle.

Américain. — Creuset de Pt + couvercle = 20 à 30 grammes ; 6 à 8 centimètres du brûleur; flamme de 20 centimètres ; durée : sept minutes. (*Chem. Abstracts 17* (1923), 2.488-2.489.)

113° D.-J.-W. Kreulen. — Sur les mélanges de charbons dans le dosage des matières volatiles.

Lorsque les charbons projettent des étincelles pendant qu'on les chauffe, on peut, pour en déterminer la teneur en matières volatiles (*cf. Chemisch Weekblad 20* (1923), 225 ; *Z. Bl.* IV (1923), 171), les mélanger avec un charbon bitumineux ou collant de composition connue et transformer le résultat par le calcul suivant la règle des mélanges. Quand on n'emploie pas le charbon sec, on obtient couramment des résultats différents. Du coke obtenu dans ces expériences, on ne peut rien conclure sur les qualités du coke obtenu industriellement. Cependant l'aspect extérieur du coke obtenu ressemble souvent à celui du charbon peu agglutinant qu'on introduit dans les mélanges. (*Chem. Weekblad 20* (1923), 677-678 ; Rotterdam, *Centr. Bl.* I (1924), 841.)

114° Erdmann E. — Dégagement de gaz des charbons dans le vide.

Température	Vol. de gaz dégagé en cm³	Composition centésimale					
		O^2	N^2	H^2S SO^2	CO^2	CO	CH^4
		Lignite tertiaire de Saxe					
4 gr. lignite							
100°	6	18.3	81.7	—	—	—	—
100°-180°	—	—	—	—	—	—	—
180°-300°	133.2	—	3.2	34.4	51	7.7	3.6
		Lignite du dévonien					
3,9 gr. charbon russe							
100°	2.6	19.2	80.8	—	—	—	—
100°-240°	—	—	—	—	—	—	—
240°-325°	58	—	5,9	51.4	27.8	8.4	6.5
		Lignite en voie de transformation en houille					
4,76 gr. charbon poisseux Bavière							
100°	6.4	18.7	81.3	—	—	—	—
100°-290°	—	—	—	—	—	—	—
290°-325°	31.2	—	0.3	34	31.4	5.1	29.2

On voit, par ces trois exemples, que les lignites n'ont occlus que de l'air. A 100°, cet air se dégage complètement. A 180°, ces charbons commencent à se décomposer ; il y a formation de petites quantités de méthane.

Température	Vol. de gaz dégagé en cm^3	Composition centésimale					
		O^2	N^2	H^2S SO^2	CO^2	CO	CH^4
25 gr. de charbon gras westphalien		De la houillère Kleinrahm-Essen					
100°	26.1	3.1	33.2	—	1.9	—	61.8
100°-250°	7.1	—	39.4	—	8.5	—	52.1
250°-325°	—	—	—	—	—	—	—
25 gr. charbon à gaz de Gelsenkirchen		Houillère Alma					
100°	50.3	1.8	16.5	—	1.2	—	80.5
100°-325°	8.7	—	33.3	—	—	—	66.7
25 gr. de charbon gras westphalien							
100°	9.4	6.4	85.1	—	8.5	—	—
100°-325°	1.2	—	100.0	—	—	—	—

Les charbons, jusque 100°, dégagent du gaz riche en CH^4 ; de 100° à 230°, le reste des gaz occlus ; de 250° à 325° ils ne dégagent plus de gaz. (*Brennstoffchemie* 5 (1924), 180.)

115° D.-J. Kreulen. — Teneur en eau combinée dans les combustibles solides.

Les courbes de déshydratation (depuis 40°-130° après des temps variant d'une demi-heure à quarante-trois heures) des tourbes, des lignites et des charbons jeunes rappellent les combinaisons particulières de l'eau avec des colloïdes. Les combustibles qui contiennent de l'eau combinée, sont, après dessiccation, très hygroscopiques, les autres ne le sont pas.

Il convient donc, lors des dosages de l'eau, de refroidir rapidement les pèse-substances métalliques (de Schoorl) sur une plaque métallique. (*Chem. Weekblad 21* (1924), 174-176 ; Rotterdam, *Z. Bl.* II (1924), 260.)

116° A.-C. Fieldner, H.-M. Cooper et F.-D. Osgood. — Analyses de charbons provenant de 25 laboratoires.

Quatre échantillons standard de charbons (anthracites, Pocahontas semi-bitumineux, Elkhorn, Kentucky) et un coke standard ont été analysés par 25 laboratoires et les résultats comparés à ceux des laboratoires de Pittsburg.

Les résultats ont été plus concordants que dans les enquêtes antérieures et les points suivants ont été établis : 1° Il faut une circulation d'air telle, dans l'étuve, que celui-ci puisse se renouveler quatre fois à la minute dans l'étuve où se fait la dessiccation en vue du dosage de l'humidité.

2° Pour les matières volatiles, il convient d'employer des creusets de 10 cm^3 (du type capsules) avec des couvercles s'adaptant bien.

Le four électrique est supérieur au bec Méker pour ce genre de détermination.

3° Les brûleurs ouverts alimentés par du gaz fabriqué donnent des résultats trop élevés pour le soufre. Les procédés par lavage de la bombe donnent des résultats trop faibles.

4° Il faut la plus grande attention dans les corrections à apporter aux déterminations à la bombe. Les connexions en nickel doivent être rejetées pour la bombe calorimétrique.

(*Bur. of Mines. Repts of Investigations 2432* 11 p. p. (1923) ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 159-160.)

117° E. Goutal. — Dosage de l'humidité, des cendres et des matières volatiles dans les combustibles solides.

L'auteur fait passer ses échantillons à travers un tamis de 225 mailles par centimètre carré.

Humidité. — 2 grammes environ sont chauffés à 105° jusqu'à poids constant (environ deux heures), refroidis pendant dix minutes au-dessus de $H^2 SO^4$ et pesés. Exceptionnellement, les échantillons ont repris du poids par suite de l'oxydation par l'oxygène de l'air ; l'auteur n'a jamais constaté une augmentation de poids supérieure à 0,05 % par heure.

Cendres. — 5 grammes de charbon non desséché, au moufle à 700°, jusqu'à poids constant ; environ deux heures ; la température montant progressivement. Il y a lieu de noter la couleur, l'apparence, la réaction alcaline. Si la réaction est alcaline, on humecte les cendres avec du $(NH^4)^2 CO^3$ en solution saturée, on chauffe de nouveau à 400° et on pèse de nouveau. Si on incinérait le charbon à 1.000° au lieu de 700°, on commettrait des erreurs, allant jusqu'à 5 %, dues à une volatilisation.

Matières volatiles. — 3 à 7 grammes de houille sont chauffés dans une atmosphère non oxydante avec une température finale de 1.000° à 1.050° maintenue pendant quelques minutes. Des expériences comparatives ont montré que la vitesse de chauffe n'est pas un facteur important, bien que les lignites donnent plus de matières volatiles, et les anthracites moins, par une chauffe rapide que par une chauffe lente.

Un chauffage lent doit être obtenu avec des doubles creusets ; on introduit du charbon de bois entre les deux creusets.

Un chauffage rapide (cinq minutes) est obtenu dans un petit fourneau chauffé avec un bec Méker ou dans un four électrique préalablement chauffé à 1.050°. 950° est une température trop basse pour une expulsion totale des matières volatiles.

Les méthodes dans lesquelles on fait usage du chauffage direct avec accès direct de l'air ne sont pas satisfaisantes. On obtient de meilleurs résultats avec un charbon humide. (*Fuel 2* (1923), 298-304 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 317.)

118° H. Winter. — La distribution des cendres dans l'anthracite.

Les cendres de l'anthracite consistent en substances minérales qui étaient contenues dans les plantes dont provient le charbon, et d'autres qui ont pénétré par l'infiltration de matières minérales contenues dans la boue et dans l'eau. A cause de ces infiltrations, il est impossible d'identifier, dans les cendres, les matières qui proviennent des plantes. En incinérant lentement de gros morceaux de charbon, il est facile de voir que la distribution des matières minérales dans le charbon est irrégulière. Pour cette raison il est difficile d'obtenir un échantillon qui ait la composition moyenne de l'ensemble, en vue du dosage des cendres ; dans une certaine mesure aussi, la valeur du résultat de cet essai est limitée. (*Brennstoffchemie 4* (1923), 212-216 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 319.)

119° V. Kammerer et J. Guth. — Humidité adventice et humidité hygroscopique dans les combustibles.

L'auteur distingue dans l'humidité des charbons : 1° L'eau adventice représentée par la perte de poids pendant la dessiccation à l'air jusqu'à poids constant avant la pulvérisation, et (2) l'eau hygroscopique déterminée sur 5 grammes de charbon pulvérisé (250 mailles par pouce carré), chauffés pendant deux heures à 105°. Dans ce cas, l'eau totale calculée sur le poids initial $= A^1 + (100\text{-}A^1)\ 100) \times A^2$; où A^1 = la perte en (1) et A^2 la perte en (2). Après (1) le charbon est appelé «desséché à l'air» «air dry» et après (2) « anhydre ». La ligne de démarcation indéfinie entre (1) et (2) varie avec l'état hygrométrique de l'air, et la dimension des particules

de charbon ; mais la variation est faible en comparaison de la teneur totale de l'eau hygroscopique. Cette dernière est une caractéristique des combustibles ; elle est à peu près constante pour une localité déterminée et peut être employée pour le classement de différents types de charbon. Elle décroît avec l'âge géologique du charbon (certains anthracites exceptés) et est de 0,5 à 7,0 % dans les charbons, mais est beaucoup plus élevée dans les tourbes et les lignites. Pour caractériser un charbon, il faut faire les déterminations avec des particules de dimensions déterminées et dans une atmosphère ayant une humidité constante. Avec les variations de l'humidité, les variations absolues en poids sont d'autant plus grandes que la teneur en eau hygroscopique est plus élevée ; mais les charbons faiblement hygroscopiques montrent les variations relatives les plus fortes.

Entre 65 et 90 % d'humidité (de l'air) pour chaque variation de l'humidité atteignant 10 %, la variation de poids est de 0,25 % pour les charbons les moins hygroscopiques et de 0,50 % pour les charbons les plus hygroscopiques.

Lorsqu'on détermine les variations de poids d'un charbon très hygroscopique, après pulvérisation et exposition aux conditions naturelles, et qu'on les compare avec l'augmentation de poids du charbon anhydre, on peut calculer que dans les déterminations du pouvoir calorifique, on commet une erreur de 2 à 3 calories pour 7.000 avec le charbon séché à l'air et une erreur de 20 à 30 calories avec le charbon anhydre. La plus grande exactitude que les auteurs reconnaissent à la détermination du pouvoir calorifique avec les charbons séchés à l'air, justifie par conséquent leur préférence à se servir de ces derniers plutôt que de charbons chauffés à l'étuve. (*Fuel 2* (1923), 339-343 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 455.)

120° J.-J. Graham. — Les constituants oxydables du charbon. — II. l'absorption de l'oxygène par le fusain.

L'absorption est due surtout à l'oxydation des pyrites. (*Colliery Guardian 126* (1923), 1.232-1.233 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 457.)

121° D.-J. Kreulen. — Applications de la méthode de dessiccation de Meilhuizen aux combustibles solides.

L'auteur a obtenu des résultats satisfaisants pour le dosage de l'humidité et pour le temps que dure l'opération en employant l'appareil de Meilhuizen. Deux échantillons sont séchés à 175°, l'un pendant cinq minutes, l'autre pendant vingt-cinq minutes, et une correction par extrapolation est apportée aux résultats de ces deux observations. (*Chem. Weekblad 20* (1923), 529-532 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 577.)

122° M. Joseph. — Dosage des matières volatiles et des matières combustibles dans les lignites.

Dans ce dosage, des erreurs que l'on constate lorsque l'on prolonge la chauffe, proviennent non seulement de la décomposition des carbonates, mais aussi de la réduction des sulfates par C. Le procédé de recarbonatation préconisé par Campredon ne suffit pas pour éliminer ces erreurs. L'auteur emploie un creuset de platine muni d'un couvercle portant une ouverture de 3 millimètres avec une plaque de platine très mince pour boucher le trou. Le charbon est briqueté et chauffé dans le creuset à pleine flamme pendant 2 à 2, 33 minutes, avec un chauffage supplémentaire de quinze secondes, refroidi dans un courant de CO^2 et pesé, le couvercle étant enlevé ; la suie est considérée comme matières volatiles. De nombreux essais ont donné des résultats concordants à moins de 1 %. Même pour des lignites à haute teneur en carbonates, la décomposition de ceux-ci est négligeable.

Les méthodes ordinaires de détermination des cendres sans recarbonatation sont inexactes.

L'auteur place la prise d'essai, après dessiccation, en vase couvert dans le moufle froid ; la température est portée à 550° à 600° ; lorsque les matières volatiles sont éliminées, il incinère pendant quatre à cinq heures ; il humecte le résidu par une solution à 10 % de $Am^2 CO^3$, sèche

à basse température, chauffe quatre à cinq heures de 550° à 600°, refroidit et pèse. Des lignites donnant 23 % de cendres par les procédés habituels, en donnent 28 par ce nouveau procédé. (*Fuel* 2 (1923), 373-374 ; *Chem. Abstracts 28* (1924), 743.)

123° Marcel DELBROUCK. — DOSAGE DES MATIÈRES VOLATILES, DÉDUCTION FAITE DES MATIÈRES ÉTRANGÈRES AU COMBUSTIBLE PROPREMENT DIT.

En rapportant la teneur centésimale des cendres à celles des matières volatiles des charbons, il a été trouvé une fonction représentée par une ligne droite. Soient V la teneur % du combustible proprement dit en matières volatiles, C la teneur % en cendres des matières étrangères et v et c les teneurs en matières volatiles et en cendres du combustible tel quel : $V = \frac{C(c+v)-100\,c}{C-c}$ d'où on tire la relation $v = \frac{V(C-c)}{C} + (100-C)\frac{c}{C}$. Lorsqu'on a les résultats d'analyse de deux échantillons de compositions suffisamment différentes, les valeurs de V et de C peuvent être calculées ou déterminées graphiquement.

L'application de ces formules à des charbons-types a montré qu'elles donnent les mêmes résultats que la formule de Dessemond.

La méthode graphique serait, selon l'auteur, préférable à toute autre. (*Revue Universelle des Mines 19* (1923), 306-312 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 743.)

124° J. DURAND. — DOSAGE DES MATIÈRES VOLATILES DANS LES CHARBONS.

L'auteur a fait une étude analogue à celle de GOUTAL (*cf. Chem. Abstr. 17* (1923), 1.123) pour déterminer l'influence de la température finale (300° à 950°) et du temps de chauffage (deux à huit heures) sur le dégagement des matières volatiles. Pour un charbon déterminé, le dégagement des matières volatiles dépend de la température ; une distillation fractionnée grossière peut, par conséquent, être effectuée.

La vitesse du dégagement des matières volatiles augmente moins vite que l'élévation de la température et n'augmente pas proportionnellement au temps de chauffage. A chaque température correspond une teneur déterminée en matières volatiles ; celle-ci ne varie pas si on prolonge le temps de chauffe. *Fuel* (2) (1923), 362-363 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 744.)

125° J.-H. COSTE, E.-R. ANDREWS et W.-E.-F. POWNEY. — ECHANTILLONNAGE DE CHARBON : CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES ET QUELQUES EXPÉRIENCES.

Les auteurs discutent l'influence que le manque d'homogénéité du charbon exerce sur une prise d'échantillon qui doit être correcte ; ils parlent de mesures à prendre pour exclure cette influence. Ils donnent quelques exemples à l'appui. (*Analyst 48* (1923), 580-587 ; *Z. Bl.* I (1924), 1.129.

(Note complémentaire.)

Les différences entre les résultats sont particulièrement grandes entre les parties fines et les parties moulues grossièrement. La valeur la plus approchée de la teneur réelle en cendres ne peut s'obtenir que par la moyenne du plus grand nombre possible d'échantillons. (*Chem. Abstracts 18* (1924), 744.)

126° E. ERDMANN. — LA TENEUR EN EAU DES LIGNITES, SON INFLUENCE SUR LE POUVOIR CALORIFIQUE ET SON DOSAGE.

L'auteur expose la méthode de détermination du pouvoir calorifique au calorimètre.

Les chaleurs de combustion sont directement proportionnelles aux teneurs en matières combustibles, formant une série arithmétique décroissante dans laquelle une diminution de 10 % d'un terme à un autre correspond à une différence de 581 calories.

De même la série arithmétique des pouvoirs calorifiques diminue à raison de 613,2 calo-

ries pour une différence de 10 % dans la teneur en eau. L'auteur traite finalement de la question du prélèvement de l'échantillon et dit que la méthode la plus rapide et la meilleure du dosage de l'humidité est la méthode au xylol. (*Braunkohle 23* (1924), 49-56 ; *Z. Bl.* II (1924), 263-264.)

127° G. Blacher et A. Girgensohn. — Recherches analytiques sur les combustibles

Dosage de l'eau pour des fins pratiques. Les auteurs recommandent de sécher dans un vide très poussé (de Ihlow) pour le dosage de l'eau dans les combustibles. (*Chem. Ztg. 48* (1924), 357-359 ; (Riga) *Z. Bl.* II (1924), 570.)

La dessiccation se fait à 80°, point d'ébullition du benzène dans un vide de dix à cinquante millimètres (Ihlow a employé ce procédé pour l'analyse des textiles). (*Chem. Abstracts 48* (1924), 2.591.)

128° Méthodes d'analyse des charbons.

Le Fuel Research Board publie les procédés essayés en étroite liaison avec les procédés américains, pour les dosages de l'humidité, des matières volatiles, du carbone, des cendres, de l'hydrogène, de l'azote ; du soufre et du phosphore dans les cendres ; du soufre total dans le charbon et la détermination de la chaleur de combustion. Dans un appendice, F.-S. Sinnatt et W. Harrison décrivent le procédé de dosage de l'anhydride carbonique dans les charbons. L'échantillon finement pulvérisé est d'abord mis en suspension dans l'eau et le mélange soumis à l'ébullition afin d'en expulser les gaz occlus. Puis on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide phosphorique sirupeux étendu de quatre fois son volume d'eau et on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition. L'anhydride carbonique qui se dégage est recueilli dans une burette contenant du mercure comme liquide de garde. Pendant qu'on chauffe, on fait passer dans l'appareil un courant d'air privé d'anhydride carbonique. L'anhydride carbonique dégagé est absorbé dans un volume mesuré de liqueur titrée de baryte dont on détermine l'excès par de l'acide chlorhydrique. (*Fuel 3* (1924), 27-30 ; 53-56 ; 93-97 ; 140-142 ; *Z. Bl.* II (1924), 1.042.)

Notes complémentaires des *Chem. Abstracts :*

Humidité. — 1 à 2 grammes de charbon sont étalés sur le fond d'un pèse-substance à raison de 0,3 grammes au maximum par centimètre carré. On chauffe pendant une heure à 105°-110°, on refroidit sous exsiccateur à acide sulfurique. Quand le charbon est susceptible de s'oxyder, il faut maintenir une atmosphère de gaz inerte dans l'étuve.

Cendres. — Chauffer à 750°-800°, la prise d'essai dans une atmosphère oxydante ; capsule en platine, en porcelaine ou en quartz de 1 centimètre de hauteur et de 5 centimètres de diamètre.

Il convient d'analyser les cendres pour savoir si elles contiennent de l'oxyde ferrique (provenant de pyrite), de la chaux (de $Ca\,CO^3$) et pour en tenir compte le cas échéant.

Matières volatiles. — Chauffer à 900°-950° la prise d'essai dans une atmosphère réductrice pendant sept minutes. Le creuset aura de 24 à 25 millimètres de diamètre ; il aura une hauteur de 35 à 40 millimètres. On peut opérer au moufle. (*Chem. Abstracts 18* (1924), 2.591-2.592.)

Quand on détermine les matières volatiles au moufle, on introduit, au fond de celui-ci, un peu de charbon de bois et on le ferme, à l'avant, par une plaque de mica ou d'asbeste.

Si on emploie un bec Méker, il faut que la température de 940° (point de fusion du $K^2\,Cr\,O^4$) puisse être atteinte dans le fond du creuset fermé.

Dosage du soufre : procédé d'Eschka ; quand la teneur dépasse 2 %, on opère sur une prise d'essai d'un demi-gramme.

Azote. — 1 gramme pulvérisé (100 mailles) 30 cm³ $H^2\,SO^4$, 10 grammes $Na^2\,SO^4$; 0,6 gramme de mercure ; chauffer pendant deux à six heures puis encore deux heures après la décolora-

tion ; ajouter à la fin un peu de $K^2Mn^2O^8$, puis 200 cm³ d'eau et enfin 100 cm³ d'une solution contenant par litre 400 grammes de Na OH et 40 grammes de Na^2S, 9 H^2O.

Pouvoir cokéfiant (Campredon). (*Glückauf* (1924), 516.)

129° N. Webster et R. Wigginton. — Matières volatiles des charbons.

Influence de l'addition de matières inertes sur la quantité des matières volatiles qui se dégage du charbon chauffé à haute température.

Les auteurs n'ont pas pu confirmer l'assertion de Sinnatt et Grounds (*Bull. Soc. Chim. France* n° 3. *Lanc. and Ches. Coal Res. Assoc.*, 1919), à savoir que le charbon mélangé à du sable dégage plus de matières volatiles que lorsqu'on le chauffe seul. Les auteurs attribuent les valeurs plus élevées de Sinnatt et Grounds à l'emploi de la méthode américaine. Pendant le temps de chauffe relativement long, le coke a le temps de brûler ; les grandes différences sont dues à l'emploi de petites quantités pour l'analyse. A la fin du mémoire des auteurs, F.-S. Sinnatt ajoute qu'il a également remarqué l'oxydation, mais que de nouveaux essais n'ont pas apporté la lumière sur la question. (*Fuel 3* (1924), 142-144 ; *Z. Bl.* II (1924), 1.036-1.037.)

130° F.-S. Sinnatt. — Matières volatiles dans les charbons.

Il est toujours possible qu'une légère augmentation de la teneur en matières volatiles soit due à la présence de substances inertes à des températures élevées. (*Fuel 3* (1924), 143-144 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 2.068.)

131° Lambris et W. Muller. — Influence de la grosseur des grains de charbon sur le rendement en coke et sur la consistance de celui-ci.

Trois charbons à gaz et un charbon gras ont été pulvérisés et séparés au tamis chacun en trois fractions de grains $<$ 0,075 millimètres, de 0,075 à 1 millimètre et $>$ 1 millimètre. Dans chacune des fractions, on a déterminé l'eau, les cendres et le rendement en coke. Dans un charbon à gaz, les différences dans le rendement en coke ont atteint, entre les différentes fractions : 4,65 %, pour un autre 2,95 % ; les parties les plus fines ont donné les rendements les plus élevés. Puis, toutes les fractions ont été amenées au même degré de finesse ; les différences ont été de 4,18 % et de 3,89 %. Le charbon gras n'a donné que de petites différences. Ces différences dans le rendement en coke des différentes fractions doivent être attibuées à une répartition inégale de la matière organique ; quand le charbon est plus ancien, la matière organique semble répartie d'une façon plus homogène.

Dans une même fraction, on n'a pas observé de différence sensible sur le rendement en coke lorsqu'une partie de cette fraction était pulvérisée plus finement. Quand le grain était plus fin, le coke était plus boursouflé. (*Brennstoffchemie 5* (1924), 84-88 ; *Z. Bl.* II (1924), 1.871.)

132° N. Schoorl. — Teneur en eau normale des charbons et des cokes.

Il convient de distinguer entre la teneur normale en eau et la teneur réelle. La première dépend du pouvoir de condensation de l'eau du charbon en question, pour un degré d'humidité de l'air déterminé, et peut être dosée par la conservation à côté de P^2O^5 (humidité de l'air = O % du chlorure calcique humide (30 %) ou à côté du sucre de canne humide (85 %).

Avec des charbons maigres et demi-gras, provenant de mines hollandaises, la teneur en eau est, pour ainsi dire, parallèle à l'humidité de l'air ; pour les charbons gras, c'est plus irrégulier ; le coke d'usine à gaz se comporte comme du charbon maigre ; le coke métallurgique attire peu l'humidité.

Entre la teneur en eau normale, la teneur en cendres et la teneur en matières volatiles, il n'y a aucun rapport immédiat.

Le dosage de l'eau dans les charbons par dessiccation à 102°-105° jusqu'à poids constant donne, par suite du dégagement des gaz occlus, des résultats un peu trop élevés, de 0,15 % pour certains charbons gras. (*Chem. Weekblad 21* (1924), 393-395 ; *Z. Bl.* II (1924), 1.871.)

133° D.-J.-W. Kreulen. — Considérations sur le dosage des matières volatiles dans les combustibles solides.

Pour qu'un procédé puisse donner, dans les mains d'opérateurs différents, des résultats comparables pour le rendement en coke, il faudrait : une source constante de chaleur, par exemple une flamme d'alcool ; des creusets de petites dimensions, de telle sorte qu'ils ne soient pas plus grands que la taille maxima du coke ; une fermeture du creuset par un couvercle bordé ; une prescription du temps de chauffe pour toutes les sortes de charbon. En chauffant des pastilles formées de poussière de charbon, on a observé des changements de volume qui, dans une certaine mesure, sont en rapport avec le pouvoir agglutinant des charbons. On peut même en déduire la quantité de sable à ajouter (pour la détermination du pouvoir agglutinant).

La ressemblance entre le coke des pastilles et le coke des cornues est frappante, même au microscope. Il est possible que la formation du coke, au laboratoire comme dans la pratique, ait lieu comme l'indique la théorie de Schalen (*cf. Chem. Weekblad 20* (1923), 344 ; *Z. Bl.* IV (1923), 219) ; *Chem. Weekblad 21* (1924), 396-398 ; *Z. Bl.* II (1924), 1.875.)

134° R. Kattwinkel. — Contribution a l'analyse des charbons.

L'auteur, ayant observé avec un charbon gras pauvre en gaz, ou avec un charbon maigre collant, que le dégagement de gaz (au cours du dosage des matières volatiles) se faisait d'une façon explosive vers le milieu ou à la fin de l'opération, a eu l'idée de fractionner 9 charbons différents d'après la grosseur de grains ; il les a pulvérisés de manière à les faire passer à travers un tamis de 400 mailles par centimètre carré, puis les a fractionnés à l'aide de tamis à 5.000, 4.000, 3.000, 2.500, 2.000, 900, 600 et 400 mailles par centimètre carré. Les fractions ont été, en moyenne, de 35,9 % ; 2,0 ; 7,8 ; 5,9 ; 3,4 ; 15,1 ; 21,7 et 8,2 %.

Les essais pour cokéfaction effectués avec ces différentes fractions ont montré que le phénomène d'explosion est indépendant de la grosseur du grain du charbon. Les charbons brillants et, en particulier, les parties grossières, montrent une tendance à donner ce phénomène. Les charbons mats ne montrent pas cette tendance. L'auteur ne peut pas partager l'opinion que le fin est plus riche en cendres que les morceaux plus gros. Il a souvent vu le contraire. Le rendement en coke des différentes fractions d'un charbon à gaz a diminué, à mesure que les grains devenaient plus fins, de 8,92 %. (*Brennstoffchemie 5* (1924), 81-84 ; *Z. Bl.* II (1924), 1.875-1.876.

135° T.-J. Drakeley et J.-R.-I. Hepburn. — Matières volatiles et teneurs en cendres de charbon d'une même veine.

Les auteurs discutent les manières de calculer les teneurs en matières volatiles dans des échantillons de charbons, cendres et humidité déduites. On en conclut que la teneur en matières volatiles sur le combustible proprement dit n'est pas susceptible d'être calculée mathématiquement, parce que les échantillons provenant d'une même veine, n'ont pas une composition constante, mais peuvent être constitués par un mélange de quatre constituants différents du charbon (*cf.* Tideswell et Wheeler, *J. Chem. Soc. London 115* (1920), 619 ; *Z. Bl.* IV (1920), 197.) Pour des prises d'essai moyennes de charbons secs, exempts de pyrite, les auteurs donnent une équation pour le calcul des matières volatiles, rapportées au charbon, cendres déduites.

Pour les charbons contenant de la pyrite et d'autres impuretés, les auteurs ont donné également une équation. (*J. Soc. Chem. Ind. 43* T (1924), 134-137 ; *Z. Bl.* II (1924), 2.102.)

136° Ch. Berthelot. — Unification des méthodes d'analyse des charbons, du coke métallurgique et des briquettes.

Pouvoir agglutinant : procédé Meurice.

Fusibilité des cendres : à l'aide des cônes de Seger ou de l'appareil de Roszak.

Courbes de lavabilité. — Les échantillons pour analyse doivent pouvoir passer au tamis à 50 mailles.

Humidité. — Dessiccation à 105° pendant deux heures.

Cendres. — Au moufle à 1.000°-1.100°. (*Chimie et Industrie,* n° spécial de Mai (1924), 167-207 ; *Chem. Abstracts 18* (1924), 3.107.)

Outre les mémoires publiés depuis vingt-cinq ans sur l'analyse des charbons et résumés dans les pages précédentes, il importe de signaler un travail extrêmement important de H. Fayol, cité par R. Masse au tome I, page 218 et suivantes de son ouvrage intitulé : Le Gaz (4 volumes chez Béranger, Paris et Liége, 1914).

Le travail de H. Fayol a paru dans le *Bulletin de la Société de l'Industrie Minérale,* tome VIII, 2e série, 1879, pages 487 à 746.

Bien que les recherches qui s'y trouvent décrites ne poursuivent pas précisément un but d'analyse, leurs résultats et la date à laquelle ils ont été obtenus ne peuvent pas être ignorés, croyons-nous, des analystes.

137° H. Fayol. — Altération de la houille exposée a l'air et combustion spontanée de la houille.

Pour étudier l'altération de la houille exposée à l'air, l'auteur a employé des échantillons de charbon d'extraction récente, en fragments de la grosseur du poing, qu'il brisait, au moment des expériences, en morceaux de 10 à 15 millimètres et en poussière qu'il faisait passer à travers un tamis à mailles d'un demi-millimètre. Les expériences sont conduites simultanément sur la poussière et sur les morceaux. L'auteur introduit des prises d'essai de 20 grammes dans de petits creusets en porcelaine, fermés imparfaitement par des couvercles mal ajustés afin que l'air puisse entrer et que les gaz puissent sortir. Pour un même combustible, il charge 4 creusets, deux de houille pulvérulente et deux de morceaux. Les creusets sont placés à l'étuve maintenue à des températures constantes (25°, 50°, 100°, 200° et 400°). Il pèse assez souvent pour qu'aucune variation de poids ne puisse passer inaperçue. A chaque pesée il remue le charbon avec une spatule en fer pour faire pénétrer l'air dans la masse. Comme on peut s'en rendre compte dans le mémoire original par les tableaux de résultats et les nombreux diagrammes, l'auteur a expérimenté sur un très grand nombre de charbons et les observations ont été poursuivies pendant neuf mois. L'auteur s'est proposé de déterminer les variations des propriétés des charbons (rendement en coke, teneur en cendres, etc.) après exposition à l'air pendant des temps et à des températures variables.

Essais pour coke. — La houille, préalablement desséchée, est introduite à raison de 20 grammes dans des creusets de porcelaine qu'il place dans le moufle d'un fourneau. La température du moufle, maintenue aussi régulière que possible, est au rouge blanc dans le fond, au rouge cerise dans le milieu et au rouge sombre sur le devant. Le creuset, introduit graduellement dans le moufle, est laissé au rouge cerise pendant environ quinze minutes, ensuite au rouge blanc pendant dix minutes.

En opérant ainsi, on obtient un rendement intermédiaire entre celui donné au rouge blanc et celui que fournirait le rouge cerise ; le culot de coke est plus solide, moins fendillé que celui que produiraient les calcinations faites entièrement au rouge blanc.

L'auteur conclut de ses expériences d'exposition à l'air que tous les charbons absorbent de l'oxygène ; ces quantités sont très notables ; le volume d'oxygène absorbé peut égaler cent fois celui de la houille. Cette absorption est favorisée par la chaleur s'exerçant entre certaines limites. L'auteur attribue l'absorption de l'oxygène à une oxydation : le charbon est donc altéré plus ou moins profondément.

D'autre part, la chaleur favorise le dégagement de l'eau hygrométrique ainsi que la décomposition et la combustion lente de la houille.

Une charge de 20 grammes de houille pulvérisée placée dans une capsule ne perd entièrement son eau hygroscopique qu'après une à deux heures de chauffe à 200° ou cinq à six heures à 100°. Les courbes de variations de poids semblent indiquer que l'eau hygrométrique ne se

dégage pas complètement en dessous de 100° ; l'auteur a constaté, en effet, qu'en chauffant à plus de 100° de la houille qui avait séjourné pendant six mois dans une étuve à 50°, il en faisait encore sortir de l'eau.

Depuis 25° jusque 200°, toutes les houilles se comportent d'une manière analogue, c'est-à-dire qu'elles perdent d'abord une partie de leur poids ; cette perte de poids est suivie d'une augmentation telle que le poids initial est parfois notablement dépassé. Puis, après un certain temps, une nouvelle diminution a lieu qui ne s'arrête plus. Un diagramme montre la destruction d'un charbon dans la proportion de près de 20 % de son poids après six mois d'exposition à 200°.

Ces changements de poids sont d'autant plus lents que les morceaux de charbon sont plus gros.

Rendement en coke et en gaz. — 1° Le résidu de la calcination et le pouvoir calorifique marchent parallèlement à la proportion de carbone. Ce résidu et ce pouvoir vont en diminuant graduellement de l'anthracite au lignite.

2° Le volume de gaz augmente généralement avec la proportion d'oxygène. Il marche en sens inverse du résidu solide.

Action de la chaleur. — Destruction graduelle du pouvoir agglomérant et éclairant ; accroissement du résidu de la calcination, diminution du volume des gaz. Les mêmes modifications de propriétés se présentent dans les houilles naturelles en allant de la houille grasse à l'anthracite.

Action de l'air. — Diminution graduelle du pouvoir agglomérant et éclairant ; diminution du résidu de la calcination ; accroissement du volume des gaz.

Enfin, selon l'auteur, la combustion spontanée résulte de l'oxydation; celle-ci s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui, dans certaines conditions, accélère notablement le phénomène. *Bulletin de la Société de l'Industrie Minérale,* tome VIII, 2e série, 1879, p. 487-746.

138° A signaler aussi le rapport de l'Instituut voor Brandstofekonomie, communiqué à l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée,* Commission des combustibles solides en 1923, par les membres hollandais de cette Commission.

Enfin, quelques titres d'ouvrages ou manuels d'analyses :

139° J. Post et B. Neumann. — *Traité complet d'analyse chimique, appliquée aux essais industriels,* tome I. Premier fascicule. Traduction française de L. Gauthier, Paris 1907.

140° S.-R. Illingworth et J. Griffith. — *The analysis of coal and its by-products.* Londres, 1921.

141° Lunge-Berl. — *Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden.* Premier volume, 7me édition, Berlin 1921.

142° Campredon. — *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur.* 3e édition, Paris et Liége, 1923.

NOMS DES AUTEURS DES MÉMOIRES RÉSUMÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT CLASSÉS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

COMMISSION DES COMBUSTIBLES SOLIDES

RAPPORT PRÉSENTÉ PAR LE COMITÉ NATIONAL CHILIEN

(SECTION DES COMBUSTIBLES)

I. — Méthodes officielles d'analyse des charbons chiliens

Le rapporteur propose de conserver le terme « eau hygroscopique » pour désigner l'humidité ; cette eau comprend l'eau condensée superficiellement et l'eau de constitution du charbon ; il convient toutefois de distinguer l'eau hygroscopique de l'eau totale que donne le charbon par distillation sèche.

Pour doser l'*eau hygroscopique* le laboratoire de la Direction des Mines et de la Géologie du Chili emploie une étuve de Wiesnegg à défaut d'une étuve à doubles parois au toluène.

On détermine la teneur en *matières volatiles* par le procédé du Dr E.-J. Constam (voir les *Comptes rendus du VIIe Congrès International de Chimie appliquée,* 1909, vol. I, pp. 118 à 124).

Cendres. — Par incinération dans une capsule de platine chauffée sur un bec Méker. Les résultats concordent toujours d'une manière très satisfaisante. Il est à remarquer d'ailleurs que les cendres des charbons chiliens contiennent peu de soufre, peu de fer, et pas de carbonates ; il serait néanmoins préférable d'effectuer l'incinération au moufle ; c'est d'ailleurs ce mode d'incinération qui sera adopté dans l'avenir.

La détermination du pouvoir calorifique se fait au calorimètre de Berthelot modifié par Mahler et Cock ; la valeur en eau de l'appareil a été établie à l'aide de naphtaline étudiée et contrôlée par le Bureau of Standards du Ministère du Commerce des États-Unis de l'Amérique du Nord.

Dans la pratique courante, l'eau est mesurée au moyen de vases jaugés, l'erreur que l'on commet, en opérant ainsi, étant dans les cas les plus défavorables de 10 calories, par conséquent tout à fait négligeable.

II. — Dans la deuxième partie de son rapport, l'auteur a indiqué pour une période de douze ans, s'étendant de 1911 à 1922 inclusivement, la quantité de charbon extraite, la quantité de charbon importée et la quantité qui en a été exportée.

III. — Une troisième partie est consacrée à l'exposé de l'état actuel des explorations et de l'exploitation charbonnière chiliennes ainsi que la situation de l'exploitation du charbon pendant l'année 1922.

L'État favorise la prospection et l'exploitation du charbon, il fait entreprendre de grandes études sur la géologie du Chili et sur le travail dans les mines de charbon. On a reconnu l'existence d'importants gisements qui suffiraient à assurer pendant un siècle une consommation annuelle de deux millions et demi de tonnes. Il est infiniment probable que les réserves réelles, non entièrement reconnues, sont très supérieures à celles indiquées par ce nombre.

L'auteur a réuni les résultats d'analyses de charbons provenant de toutes les régions minières du pays et a dressé un tableau comparatif des teneurs en matières volatiles et en carbone fixe, déduction faite des cendres et de l'eau hygroscopique.

On a donné aux charbons chiliens les noms des charbons étrangers avec lesquels ils présentent le plus d'analogies. Cette nomenclature est provisoire. Elle sera modifiée au fur et à mesure que les charbons seront scientifiquement mieux connus, tant au point de vue géologique et chimique qu'au point de vue des essais industriels (essai de fabrication du gaz d'éclairage, etc.).

On cherche à adopter la méthode de classement que M. Gruner, ancien directeur de l'École des Mines de Paris, a exposée dans son traité de métallurgie et qui est basée sur le rapport des teneurs $\frac{O + Az}{H}$ des charbons.

L'Inspecteur général des Mines et de la Géographie se propose aussi d'étudier la flore qui a produit les charbons chiliens afin de pouvoir classer les séries de couches de charbons fossiles.

L'auteur a réuni en dix-huit tableaux les résultats d'analyses des charbons de toutes les régions minières du Chili, puis il a rassemblé les moyennes de ces résultats en un tableau que nous reproduisons :

Classification industrielle des Charbons chiliens — Résumés des résultats moyens des analyses par région.

TABLEAU N° 1

	Désignation	Matières volatiles minimum et maximum dans chaque région	Poids spécifique	Eau hygroscopique	Matières volatiles	Total	Carbone	Cendres	Coke	Genre du coke	Calories
55 % et plus mat. vol.	Dichato. Concepcion	62.90	—	13.80	49.10	62.90	25.60	11.30	37.10	Poudre	B. 4913
	Cabimbao (Loica Melipilla)	59.60	1.47	13.75	45.85	59.60	33.17	7.23	40.40	»	4913
	Provincia Llanquihue (Rio Maullin)	49.98—62.86	1.40	19.73	37.36	57.09	27.57	15.34	42.91	»	4383
	Territorio de Magallanes	51.85—62.10	1.37	17.64	40.71	58.35	30.18	11.20	41.49	»	4529
	Provincia de Llanquihue (Rio Negro)	56.50	1.20	15.56	41.00	56.56	34.37	8.98	42.35	»	5430
45 % à 55 % de mat. vol.	Provincia de Valdivia	49.76—53.28	1.25	12.87	38.37	51.24	43.98	4.78	48.75	»	5369
	Region Talcahuano. Superficial	45.34—54.20	1.24	12.95	36.89	49.84	44.04	5.10	50.04	»	6019
	Region de Lavapié (Arauco)	—	1.38	12.68	36.24	48.92	37.49	13.58	51.08	»	—
	Huafo. Chiloé	46.60	—	16.80	29.80	46.60	46.70	6.70	53.40	»	4800
	Cobquecura. Maule ?	43.60	—	4.70	38.90	43.60	38.90	17.50	56.40	»	5979
30 % à 45 % de matières volatiles	Los Alamos Cuyinco (Arauco)	44.53—46.29	1.31	3.15	42.26	45.41	44.48	9.97	54.45	Compact	6902
	Colico (Arauco)	41.95—45.17	1.37	3.29	41.27	43.56	47.68	8.76	56.44	»	7390
	Pilpilco (Arauco)	42.03—43.06	1.31	4.25	38.13	42.38	52.54	5.07	57.61	»	7404
	Quilachanquin (Arauco)	40.49—43.53	1.25	2.60	39.36	41.96	52.46	5.58	58.04	»	7606
	Curanilahue	40.14—43.33	1.27	3.31	38.50	41.81	53.14	5.19	58.33	»	7225
	Talcahuano a 187'' (Concepcion)	41.61	1.27	3.80	37.81	41.61	56.26	2.13	58.39	»	7749
	Lota y Coronel (Concepcion)	37.37—44.30	1.25	3.92	36.22	40.14	56.68	3.21	59.89	»	7397
	Lebu (Arauco)	35.88—38.11	1.23	2.81	34.04	36.85	57.38	5.74	63.14	»	7324
	Polcura (Laja) Concepcion	32.42	1.25	4.30	28.12	32.42	60.78	6.80	67.58	Poudre	—
Territorio Magallanes (Ultima Esperanza)		29.19	1.28	2.11	27.08	29.19	44.00	26.80	70.85	Légèrement aggloméré	5967
12 %-18 % mat. vol.	Huimpil (Cautin)	16.00	1.43	2.20	13.80	16.00	76.80	7.20	74.00	—	B. 6587
Antofagasta		20.00	—	—	—	20.00	— —	— —	80.00	—	—
0 %-12 % de mat. vol.	Quilacoya (Concepcion)	9.70	—	3.50	6.20	9.70	84.90	7.36	92.26	—	B. 6542
	Ternera (Atacama)	?	—	—	—	?	—	— —	— —	—	—

Dans le tableau suivant on trouve des compositions types et les propriétés des charbons européens, ce qui facilite la comparaison avec les données similaires des charbons chiliens.

Le troisième tableau reproduit, vu l'importance de ces données, les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe, déduction faite de l'eau hygroscopique et des cendres, et indique la consistance du coke pour les différents types de charbons chiliens.

Charbons Européens.

Composition et propriétés des combustibles naturels séchés à 110°, déduction faite des cendres (Selon Cambessèdes, Ingénieur Civil des Mines, Professeur d'exploitation à l'École Nationale des Maîtres Mineurs de Douai, France)

TABLEAU N° 2

NOMS DES COMBUSTIBLES	Nature et aspects du coke obtenu avec le combustible pulvérisé	Le combustible complètement sec et calciné en vase fermé — Proportion de — Carbone fixe ou coke	Matières volatiles	Pouvoir calorifique — Réel — Essais de laboratoires — Calories	Industriel — Eau à 0° vaporisée à 112° par kgr. de houille brûlée — Kilos	Poids spécifique	Poids du m^3 en morceaux — Hauteurs
Cellulose $(C^6H^{10}O^5)^n$ matière ligneuse pure	Pulvérulent mat	26-30	74- 70	3.622	....	....	Séchée à l'air
Bois (Cellulose et matières incrustantes)	» »	30-35	70- 65	3.400	3.67	....	200- 500
Tourbe et bois fossiles	» »	35-40	65- 60	3.300-6.400	3.24- 4.00	....	250- 400
Lignites proprement dits	» » quelquefois brillant	40-50	60- 50	6.400-7.000	4.00- 5.00	1.20-1.25	700
1. Houilles maigres, à longue flamme	Pulvérulent ou tout au plus légèrement aggloméré	50-60	50- 40	8.000-8.600	6.70-7.50	1.25	700
2. Houilles grasses, à longue flamme et à gaz	Complètement aggloméré, léger, friable et poreux	60-68	40- 32	8.600-8.800	7.60- 8.30	1.28-1.30	700- 750
3. Houilles grasses ordinaires ou houilles pour forges	Fondu, régulièrement compact	68-74	32- 26	8.800-9.300	8.40- 9.20	1.30	750- 800
4. Houilles grasses, à courte flamme ou à coke	Fondu, très compact, peu concassé	74-82	26- 18	9.300-9.600	9.20-10.00	1.30-1.35	800
5. Houilles anthraciteuses, maigres ou demi-maigres, pour briquettes	Inconsistant ou pulvérulent	82-90	18- 10	9.200-9.500	9.00- 9.50	1.35-1.40	850
6. Anthracites	Pulvérulent brillant	90-94	10- 6	9.000-9.200	9.00	1.40-1.80	850-1.000
Pétroles	....	nul ou à peu près	90-100	11.000			

Charbons Chiliens.

Tableau des teneurs absolues en matières volatiles et carbone fixe, déduction faite de l'eau hygroscopique et des cendres.

TABLEAU N° 3

DÉSIGNATION DES CHARBONS	Nature du coke	Matières volatiles	Carbone fixe
Dichato	Pulvérulent	65.73	34.27
Cabimbao	»	58.00	42.00
Province de Llanquihue, Maullin	»	57.54	42.46
Territoire de Magallanes	»	58.65	41.15
Province de Llanquihue, Rio Negro	»	53.80	46.20
Province de Valdivia	»	46.60	53.40
Région de Talcahuano, Superficial	»	45.58	54.42
Région de Lavapié Arauco	»	49.15	50.85
Huafo	»	38.45	61.55
Cobquecura	»	50.00	50.00
Los Alamos y Cuyinco (Arauco)	Compact	48.72	51.28
Colico —	»	46.40	53.60
Pilpilco —	»	42.08	57.92
Quilachanquin —	»	42.72	57.28
Curanilahue. —	»	42.00	58.00
Talcahuano à 187 m. de profondeur (Concepcion)	»	40.20	59.80
Lota y Coronel (Concepcion)	»	39.21	60.79
Lebu y Arauco (Concepcion)	»	37.24	62.76
Polcura Laja (Concepcion)	Pulvérulent	31.64	68.36
Ultima Esperanza Magallanes	»	38.10	61.90
Huimpil	»	15.23	84.77
Quilacoya	»	6.80	93.20

De l'examen du premier tableau découle une première division des charbons du Chili en deux catégories :

1° Les charbons qui contiennent moins de 5 % d'eau hygroscopique (caractéristique des houilles), et

2° Les charbons qui contiennent plus de 10 % d'eau hygroscopique.

En tenant compte de la composition des charbons, de leur manière de se comporter à la combustion et à la cokéfaction, en les comparant aux charbons similaires que le Chili reçoit de l'Angleterre et du Japon, on peut établir la classification suivante :

Seconde catégorie : Lignites de 10 % et plus de 10 % d'eau hygroscopique.	Classe IV. — Lignites parfaits à coke pulvérulent et de 45 à 70 % de matières volatiles.
Première catégorie : Houilles de moins de 5 % d'eau hygroscopique.	Classe III. — Houilles à longue flamme et coke compact ou houilles grasses à longue flamme, de 32 à 45 % de matières volatiles. Classe II. — Houilles maigres ou anthraciteuses à coke pulvérulent et de 10 à 18 % de matières volatiles. Classe I. — Anthracite de 0,10 % de matières volatiles.

Comme on le voit, on n'a pas encore trouvé dans ce pays de houilles à teneur en matières volatiles de 18 à 25 % et de 25 à 32 % correspondant à celles qui figurent dans le deuxième tableau.

Les charbons de la première et de la seconde classe peuvent servir au chauffage à fort tirage, à la production de gaz pauvre, à la fabrication de briquettes avec addition d'un agglomérant.

Les charbons de la troisième classe servent aux moteurs à grande puissance terrestres et marins, au chauffage des lessives de nitrates et avec un certain succès dans les forges.

Les charbons de la quatrième classe peuvent être employés aux usages domestiques, à la cuisson des matériaux de construction, pour la marche des moteurs à faible puissance, etc., et devront être également étudiés en vue de leur utilisation pour la fabrication du gaz d'éclairage.

L'auteur termine son rapport par quelques considérations d'ordre géologique ; d'accord avec l'opinion de A. de Lapparent et avec l'expérience tirée de l'exploitation des bassins houillers de Belgique, l'auteur conclut que plus la couche est profonde, plus la teneur du charbon en matières volatiles est faible ; il y a lieu évidemment de tenir compte des dislocations, des érosions et des autres phénomènes géologiques qui auraient pu bouleverser les couches ou modifier leur composition après leur formation.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA FÉDÉRATION NATIONALE POLONAISE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Par M. J. ZAWADZKI, Professeur a l'École Polytechnique de Varsovie

Classification des Combustibles

Les combustibles solides employés en Pologne sont : le bois, le charbon de bois, la tourbe, les lignites, la houille et le coke.

Le bois et la tourbe sont d'emploi local, ainsi que les lignites, exploités en petites quantités dans certaines parties du pays.

La carbonisation de bois se fait généralement par le procédé des fours (en vase clos),

les bois résineux sont carbonisés aussi dans les meules à récupération de goudrons. Une des usines métallurgiques emploie le charbon de bois à la fabrication de la fonte.

On trouve en Pologne : des houilles sèches à longue flamme (I[re] catégorie de la classification de Gruner-Bone), des houilles grasses à longue flamme (charbon à gaz, II[e] catégorie de la classification de Gruner), ainsi que des houilles, qu'on peut placer entre les catégories II et III (charbon à coke).

Le classement du charbon par grosseur ne se fait pas uniformément par les différentes mines, il y a peu de charbonnages qui appliquent la même classification. Non seulement les noms ne déterminent pas le charbon d'une grosseur définie, mais on emploie souvent pour les mêmes grosseurs des noms différents.

Comme types de classification, on peut donner :

Gruby (gros)	plus de 140 m/m.	plus de 120 m/m.	plus de 120 m/m.
Kostka I (petites houilles I)	100-140 —	80-120 —	70-120 —
Kostka II (petites houilles II)	70-100 —	55-80 —	
Kostka III (petites houilles III)		45-55 —	
Orzech I (noix I)	40-70 —	27-45 —	35-70 —
Orzech II (noix II)	30-40 —	20 27 —	20-35 —
Orzech III (noix III)	20-30 —	14-20 —	
Groszek (grain)	10-20 —	8-14 —	10-20 —
Mial (poussier)	0-10 —	0-8 —	0-10 —

Analyse du Charbon

Les essais de charbon comportent généralement :

1° L'analyse immédiate (la détermination de l'humidité, des cendres et des matières volatiles) ;

2° La détermination du pouvoir calorifique à la bombe calorimétrique. Quelquefois, on calcule le pouvoir calorifique par la formule de Dulong, modifiée par l'Union des Ingénieurs allemands (Verbandsformel) et, dans ce cas, on fait l'analyse élémentaire du combustible.

Les analyses plus précises comprennent en plus :

3° Le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl ;

4° Le dosage du soufre par la méthode d'Eschka, ou par la méthode de lavage de la bombe calorimétrique après une détermination du pouvoir calorifique ;

5° La détermination de la fusibilité des cendres.

Analyse immédiate

Procédés employés pour la détermination de l'humidité.

1° On sèche un échantillon de 1-2 grammes à l'air, soit dans une étuve à toluène, soit dans une étuve électrique, soit dans une étuve ordinaire, maintenue à la température de 105° jusqu'à poids constant. Quelquefois, on sèche durant une heure ;

2° On fait la dessiccation d'un échantillon de 10 grammes pendant trois heures dans le vide à l'étuve, à la température de 95° ;

3° Dans les laboratoires de quelques mines, on sèche un échantillon de 100-500 grammes de charbon divisé en petits grains dans une étuve électrique maintenue à la température de 100-105° jusqu'à poids constant ;

4° On met un échantillon de 5 grammes de charbon pulvérisé dans une nacelle en porce-

laine ou en platine, placée dans un tube en verre. On chauffe ce tube dans une étuve maintenue à la température de 105°. Pendant le séchage, un courant d'un gaz inerte (CO^2) passe par le tube. On recueille l'humidité enlevée au charbon dans un tube à Ca Cl^2 ;

5° Les laboratoires scientifiques emploient souvent la méthode au xylène, suggérée par Constam et Schläpfer.

Dosage des cendres.

On pèse 1-2 grammes de charbon pulvérisé dans un creuset ou dans une nacelle en porcelaine ou en platine et on chauffe sur la flamme d'un bec Bunsen ou au moufle jusqu'à la disparition complète du charbon. Des fours à moufle Wiesnegg sont souvent employés. La température du moufle est maintenue entre 750 et 800°. Quelquefois on détermine les cendres en pesant le résidu dans la nacelle après l'analyse élémentaire du charbon.

Matières volatiles.

Le procédé de Muck et le procédé Bochum sont le plus souvent employés.

Quelques mines emploient la méthode suivante : on pèse 10 grammes du charbon pulvérisé dans un creuset en porcelaine (55 millimètres de diamètre en haut et 15 millimètres de hauteur), avec un couvercle de 65 millimètres de diamètre. Les bords du creuset et le couvercle sont unis par une couche étanche d'argile à l'exception d'une étroite ouverture pour faire sortir les gaz. On chauffe le creuset dans un moufle jusqu'à disparition de la petite flamme s'échappant de cette ouverture.

Des études sur les différentes méthodes de détermination de l'humidité, des cendres et des matières volatiles employées en Pologne sont commencées aux laboratoires de l'École Polytechnique à Varsovie.

Des travaux préparatoires, ayant pour but de constituer un catalogue, indiquant la composition des combustibles, que produisent les mines de Pologne, sont en train d'être exécutés à l'École Polytechnique et à l'Institut Géologique de l'État à Varsovie.

Les essais des charbons polonais indispensables pour atteindre ce but comportent :

1° L'analyse immédiate ;

2° L'analyse élémentaire ;

3° La détermination du pouvoir calorifique ;

4° Le dosage du soufre ;

5° Le dosage de l'azote ;

6° La distillation sèche des combustibles à basse température dans un appareil en aluminium, proposé par Fischer et Schrader, afin de déterminer le rendement en goudron primaire et sa teneur en phénols.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE ROUMANIE

Par Mr le Dr Ing. N. DANAILA
Professeur de Chimie Technologique a l'Université de Bucarest
Directeur de l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université de Bucarest

Les combustibles solides de Roumanie.

Région	No.	Nom et localité	Désignation	Formation géologique	Charbon [...] — Composition générale: Eau	Cendres	Charbon pur	Composition élément[aire]: C	H	S	N
Ancien Royaume	1.	Asau-Comanesti-Bacau	Charbon extrait (couche dormante)	Pliocène inférieur	**12,01**	**7,50**	**80,49**	**56,46**	**3,82**	**3,08**	**1,4**
	2.	» » »	» (couche Wagner)		10,32	5,20	84,39	60,87	4,70	1,69	1,5
	3.	» » »	» (couche dormante)		11,48	8,50	80,02	56,81	4,54	1,92	1,4
	4.	» » »	» (couche calcaire)		13,64	7,25	79,11	56,09	4,05	1,91	1,7
	5.	Galion-Comanesti-Bacau	» (couche dormante)		**13,76**	**6,01**	**80,23**	**56,92**	**3,95**	**1,16**	**1,5**
	6.	» » »	» » »		13,26	6,92	79,82	56,80	4,45	0,58	1,4
	7.	Supan-Comanesti-Bacau	» (couche calcaire)		11,83	11,18	76,99	54,22	4,48	1,79	1,5
	8.	Vermesti 1. Vermesti-Bacau	» (première couche)		**14,83**	**6,16**	**79,01**	**55,25**	**3,93**	**0,91**	**1,3**
	9.	» 1. » »	» » »		14,09	8,76	77,15	55,47	4,72	0,23	1,4
	10.	» 2. » »	» (deuxième couche)		**14,59**	**12,55**	**72,86**	**51,09**	**3,79**	**2,07**	**1,3**
	11.	» 2. » »	» » »		12,59	8,35	79,06	56,28	4,20	1,42	1,1
	12.	Pescareasa-Schitu-Golesti-Muscel	» —	Pliocène supérieur	**34,39**	**6,57**	**59,04**	**39,91**	**3,01**	**0,91**	**0,7**
	13.	» » » »	» —		23,41	13,06	63,53	41,96	3,18	1,32	
	14.	Poenari-Schitu-Golesti-Muscel	» —		**30,59**	**2,84**	**66,57**	**42,73**	**3,21**	**0,23**	**0,6**
	15.	» » » »	» —		21,59	3,01	75,40	49,68	3,91	0,19	
	16.	Jidava-Schitu-Golesti-Muscel	» —		22,29	9,74	67,97	46,06	3,35	0,82	0,7
	17.	Margineanca-Doicesti-Dambovita	» —		**37,43**	**8,88**	**53,69**	**34,64**	**2,67**	**1,76**	**0,9**
	18.	» » »	» —		34,85	4,52	60,63	40,77	3,42	—	—
	19.	» » »	» —		38,03	11,79	50,18	33,21	2,20	—	—
	20.	» » »	» (exploitation à ciel ouvert)		38,47	6,03	55,50	37,41	3,17	—	—
	21.	» » »	» —		27,95	8,51	63,64	42,73	3,16	0,33	1,2
	22.	Sotanga-Sotanga-Dambovita	» —		**39,86**	**8,28**	**51,86**	**33,91**	**2,63**	**1,72**	**1,1**
	23.	» » »	» (première couche)		41,65	7,51	50,84	33,17	2,59	1,75	
	24.	» » »	» (deuxième couche)		36,03	11,94	52,03	33,27	2,47	2,94	
	25.	» » »	» » »		23,19	8,81	68,00	46,69	3,53	1,23	2,6
	26.	Aninoasa-Aninoasa-Dambovita	» —		21,49	14,97	63,54	41,50	3,74	2,60	1,5
	27.	Vulcana-Pandele-Dambovita	» —		28,29	12,78	58,93	39,70	2,99	1,13	1,5
	28.	Poenari-Schitu-Golesti-Muscel	» —		21,61	4,98	73,41	48,99	4,21	0,35	0,6
	29.	Filipestii-de-Padure-Prahova	» —		**31,71**	**10,96**	**57,33**	**36,78**	**2,91**	**2,49**	**0,8**
	30.	Valea-Copcei-Mehedinti	» —		**48,00**	**9,74**	**42,26**	**26,84**	**1,98**	**0,75**	**0,4**
	31.	Isvorul-Anestilor-Mehedinti	» —		22,85	19,51	57,64	31,32	2,52	5,03	
	32.	Boteni-Muscel	Collection de l'Institut Géologique		13,29	22,41	64,30	41,46	2,90	0,53	
	33.	Poenita-Mera-Putna	» » »	—	8,35	24,72	66,93	46,12	3,52	4,02	
	34.	Ogasul-Vulpan-Mehedinti	» » »	—	13,95	17,49	68,56	42,26	3,09	1,40	
	35.	Totoi-Gorj	» » »	—	11,91	32,31	55,78	33,87	3,09	0,60	
	36.	Lunca-Sibiciului-Buzau	» » »	—	9,25	4,54	86,21	54,45	4,23	2,54	
	37.	Valea-lui-Patru-Dolj	Envoyé par » »	—	16,18	4,78	79,04	52,07	4,43	0,61	
	38.	Plopsor-Gorj	» » » »	—	15,93	13,77	70,30	41,13	3,17	3,15	
	39.	Koks (Schwelversuch)	Moyenne des Essais de Distillation des charbons : 1, 5, 8, 10	—	1,97	12,32	85,71	74,36	2,46	1,61	
	40.	» »	Moyenne des Essais de Distillation des charbons : 12, 17, 22, 29, 30 et 14	—	1,84	18,16	80,00	68,80	2,32	2,23	
	41.	Balta-Mehedinti	Collection de l'Institut Géologique	Miocène	3,70	10,48	85,82	64,78	4,86	3,14	
	42.	Pralea-Bacau	Institut de Chimie Industrielle	—	**43,99**	**14,45**	**41,56**	**24,56**	**2,10**	**0,38**	**0,7**
Transylvanie et Banat	43.	Lupeni-Hunedeoara	» » » »	—	2,82	27,75	69,43	55,62	4,30	2,19	1,7
	44.	Ilieni-Treiscaune	» » » »	—	50,54	8,40	41,00	26,23	2,27	0,57	0,4
	45.	Jablanita-Caras Severin	» » » »	—	17,11	11,21	71,68	51,77	3,89	4,54	0,5

GNITES ROUMAINS

en ("*Braunkohle*". Jahrgang XII, N° 45, 1914)

action			Charbon pur										
			Composition élémentaire					Cokéfaction					
fixe	Matières volatiles	Valeur calorifique	C	H	S	N	O	Carbone fixe	Matières volatiles	Valeur calorifique	Année de la recherche	Observations	
,01	39,48	5259,80	70,14	4,74	3,70	1,82	19,59	50,95	49,05	6534,72	1913	Essai moyen sur 2 t.	1.
,57	43,82	5667,02	72,12	5,57	2,00	1,82	18,49	48,07	51,92	7089,39	1912	Petit essai. Eau de carrière	2.
,13	39,89	5331,30	70,99	5,67	2,37	1,82	19,15	50,14	49,85	7054,91	1912	» »	3.
,62	36,47	5248,72	70,92	5,12	2,41	2,26	19,29	53,98	46,01	7189,09	1912	» »	4.
,26	37,97	5185,66	70,94	4,92	1,44	1,98	20,70	52,67	47,32	6463,41	1913	Essai moyen sur 20 t. Eau de carrière	5.
,36	38,46	5127,44	71,16	5,57	0,72	1,87	20,68	51,80	48,19	6824,48	1912	Petit essai. Eau de carrière	6.
,46	39,53	5023,44	70,42	5,82	2,32	1,97	19,47	48,65	51,34	6931,21	1912	» »	7.
,35	37,66	5136,98	69,96	4,97	1,15	1,69	22,23	52,34	47,66	6500,31	1913	Essai moyen sur 16 t. Eau de carrière	8.
,98	38,17	5026,90	71,89	6,12	0,29	1,83	19,87	50,52	49,47	6955,69	1912	Petit essai. Eau de carrière	9.
,72	35,15	4690,00	70,10	5,20	2,84	1,82	20,04	51,76	48,24	6437,06	1913	Essai moyen sur 16 t. Eau de carrière	10.
,17	39,89	5130,17	71,16	5,31	1,79	1,50	20,24	49,54	50,45	6872,62	1912	Petit essai. Eau de carrière	11.
,25	33,79	3469,49	67,59	5,09	1,54	1,32	24,46	42,76	57,24	5879,66	1913	Essai moyen sur 20 t. Eau de carrière	12.
,38	37,15	3655,11	65,56	5,00	2,08	27,35		37,80	62,09	6245,70	1912	Petit essai. Séchage à l'air	13.
3,69	42,88	3718,44	64,19	4,82	0,34	0,97	29,68	35,58	64,42	5585,69	1913	Essai moyen sur 30 t. prises en stock	14.
9,13	46,27	4250,98	65,87	5,18	0,25	28,70		38,63	61,36	6089,70	1912	Petit essai. Séchage à l'air	15.
6,37	41,60	3931,92	67,76	4,92	1,20	1,14	24,98	38,79	61,20	6247,70	1912	» »	16.
1,21	32,48	2922,66	64,44	4,96	3,27	1,77	25,56	39,50	60,50	5437,39	1913	Essai moyen sur 16 t. Eau de carrière	17.
6,55	34,08	3543,64	67,24	5,64	—	—	—	43,79	56,20	6494,20	1912	Petit essai. Eau de carrière	18.
2,25	27,93	2791,20	66,18	6,40	—	—	—	44,34	55,65	6253,70	1912	» »	19.
2,73	32,77	3102,60	67,40	5,71	—	—	—	40,95	59,04	6314,50	1912	» »	20.
5,29	38,25	3551,51	67,43	4,97	0,52	2,03	25,05	39,80	60,19	6121,40	1912	» Séchage à l'air	21.
1,28	30,58	2815,19	65,38	5,07	3,31	2,29	23,95	41,03	58,97	5648,18	1913	Essai moyen sur 20 t. Eau de carrière	22.
9,40	31,44	2720,30	65,24	5,09	3,44	26,23		38,15	61,84	6115,40	1912	Petit essai. Eau de carrière	23.
3,01	29,02	2712,50	63,94	4,75	5,65	25,66		44,22	55,78	5888,80	1912	» »	24.
0,77	37,22	4070,83	68,53	5,19	1,80	3,90	20,58	45,25	54,70	6471,40	1912	» Séchage à l'air	25.
9,62	33,92	3694,58	65,31	5,88	4,09	2,37	22,35	46,61	53,38	6397,20	1912	» »	26.
2,15	36,78	3420,56	67,36	5,07	1,91	2,69	22,97	37,58	62,41	6366,30	1912	» »	27.
8,52	44,89	4229,70	66,72	5,73	0,47	0,89	26,19	38,85	61,14	6248,00	1912	» »	28.
4,18	33,15	3216,09	64,15	5,07	4,32	1,50	24,96	42,17	57,82	5609,62	1913	Essai moyen sur différents points de la mine	29.
6,62	25,64	2243,38	63,23	4,67	1,77	1,13	29,20	39,32	60,68	5308,51	1913	Eau de carrière	30.
4,96	32,68	2776,07	54,33	4,37	8,72	32,78		43,32	56,67	4816,22	1913	Petit essai. Séchage à l'air	31.
7,77	36,53	3877,87	64,47	4,51	0,82	30,30		43,19	56,81	6030,96	1913	» »	32.
4,45	32,48	4266,09	68,90	5,26	6,00	19,84		51,48	48,52	6370,83	1913	» »	33.
0,18	38,38	3667,65	61,64	4,57	2,04	31,75		44,02	55,98	5349,47	1913	» »	34.
0,08	35,70	3051,20	60,71	5,53	1,07	32,69		35,82	64,18	5470,06	1913	» »	35.
42,97	43,24	4901,89	63,15	4,90	2,94	29,01		49,84	50,16	5685,90	1913	» »	36.
34,32	44,72	4638,30	65,75	5,47	0,77	28,01		43,42	56,57	5869,29	1913	» »	37.
27,34	42,96	3656,90	58,58	4,51	4,48	32,43		38,88	61,12	5201,84	1913	» »	38.
—	—	6634,47	86,75	2,87	1,87	8,51		—	—	7853,91	1913	» »	39.
—	—	6042,32	86,00	2,90	2,79	8,31		—	—	7552,90	1913	» »	40.
43,36	42,46	6269,69	75,48	5,66	3,65	15,21		50,52	49,47	7305,52	1913	Petit essai. Séchage à l'air	41.
17,77	23,79	2001,28	59,09	5,05	0,91	1,85	33,10	42,75	57,25	4815,39	1924	Essai moyen. Eau de carrière	42.
39,04	30,39	5455,13	80,10	6,19	3,15	2,52	8,04	56,22	43,78	7858,4	1924	Petit essai	43.
13,40	27,60	2153,0	53,04	4,60	1,39	1,19	39,78	22,71	77,29	5251,0	1922	Petit essai. Eau de carrière	44.
37,00	34,68	5318,0	70,34	5,29	6,33	0,76	17,28	51,61	48,39	7419,0	1922	» »	45.

Composition chimique des charbons supérieurs de Transylvanie, Banat et ancien Royaume.

D'après les analyses d'ALB. GRITTNER. *(Ing. G. Damaschin : Le problème du Combustible et la politique d'État. Annales des Mines de Roumanie, 6e année, No 6, page 730).*

	Anthracite		Charbon de pierre (houille)			Lignites supérieurs
	Baia-Noua	Schela	Anina	Dornan	Cozla	Lupeni
	%	%	%	%	%	%
Eau						4,21
C	67-77	88,27	57,7-74	75,56-80,33	58,94-63,21	68,80
H.	2-3	3,84	} 16,2-17	4,14- 4,30	4,01- 4,17	4,98
O	—	—		4,02- 4,95	3,60- 6,98	13,09
N	—	—		1,15- 1,17	0,42- 1,02	1,06
S	1	0,33	0,5	0,39- 0,57	4,25- 5,36	2,13
Cendres . . .	15-22	1,56	17,7	8,02-14,22	20,70-23,53	5,73
Calories . . .	6.249-7.842	7.500-8.000	5.660-7.010	7.582-7.583	5.831-6.253	5.500-7.450

Méthodes analytiques.

PRISE DES ESSAIS MOYENS. — On a observé les différentes mesures recommandées par Lehr-und Versuchsanstalt des deutschen Vereins von Gas-und Wasserfachmännern : *Statistik, chemische Zusammensetzung usw.*, p. 8, Munich 1907, et par HINRICHSEN : *Das Materialprüfungswesen*, p. 376, 1912.

DÉTERMINATION DE L'EAU. — L'eau a été estimée par le séchage des lignites à l'étuve de 105 à 110°.

DOSAGE DU SOUFRE. — Le dosage du soufre total a été effectué d'après ESCHKA et à l'aide de la bombe calorimétrique. La conduite de la méthode calorimétrique était celle de la méthode générale indiquée par CARNOT (A. CARNOT, *Traité d'analyse des substances minérales*, tome II, p. 213, Paris 1904) ; je l'ai complétée cependant d'après les observations de GRITTNER (POST, *Chem.-Techn. Analyse*, vol. I, p. 44, 1908) et de A. MEURICE (*Analyse quantitative des matières minérales*, p. 16, Paris 1908).

Le soufre volatil a été calculé par différence : soufre total — teneur en soufre des cendres.

DOSAGE DE L'AZOTE. — Le dosage de l'azote a été effectué d'après la méthode de Kjeldahl.

ESSAI DE COKÉFACTION. — Pour l'estimation du rendement en coke, on a suivi les prescriptions de l'« American Committee on Coal Analysis » (LUNGE UND BERL, *Chem.-Tech. Untersuchungsmethoden*, vol. I, p. 292, 1910). Les dimensions du creuset de platine étaient les suivantes : 46 mm. de hauteur, environ 0,2 mm. d'épaisseur de la paroi, 23 mm. de diamètre du fond du creuset.

DÉTERMINATION DE LA VALEUR CALORIFIQUE. — La valeur calorifique a été déterminée, dans l'oxygène comprimé, au moyen de la bombe de MAHLER. Les données figurant dans le tableau ont été soumises à toutes les corrections (correction d'inflammation, d'acides nitrique et sulfurique et de vapeur d'eau).

COMMISSION DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

RAPPORT PRÉSENTÉ
AU NOM DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE TCHÉCOSLOVAQUIE

PAR M. KAVAN, CHARGÉ DE COURS ET EXAMINATEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE PRAGUE.

LA TERMINOLOGIE EN TCHÉCOSLOVAQUIE.

La Tchécoslovaquie n'ayant presque pas de pétrole brut et étant par conséquent obligée d'importer la totalité des produits, la nomenclature est sensiblement la même qu'en Roumanie ou en Pologne. Notre rapport prend donc comme base le travail de M. GANÉ, en y ajoutant certaines observations.

N° I. — Dénomination commerciale du produit : letecký benzin (essence aviation). Usages à ajouter : e), médecine.

N° II. — Dénomination commerciale du produit : lehký benzin (essence légère).

Observations : 1. Densité 0,720 à 0,730 ;

2. Distillation fractionnée : jusqu'à 100° C. : 65 % en volume ; jusqu'à 120° C. : complètement. Usages à ajouter : e), médecine et pour nettoyage.

N° III. — Dénomination commerciale du produit : benzin extrakčni (essence pour extraction).

Observations : 1. Densité 0,735 à 0,745 ;

2. Distillation fractionnée : de 80° à 100° C. : 80 % ; jusqu'à 115° complètement.

N° IV. — Dénomination commerciale du produit : benzin automobilový (essence d'automobile), pas d'observations.

N° V. — Dénomination commerciale du produit : benzin motorový (essence pour moteurs) pas d'observations.

N° VI. — Dénomination commerciale du produit : benzin těžký (essence lourde).

Observations : 2. Distillation fractionnée : jusqu'à 150° C. : 40 %.

Au maximum ; jusqu'à 190° C. : complètement.

Usages : Dans notre pays, cette essence ne trouverait pas d'application pour les moteurs, seulement comme essence à mélanger.

N° VII. — Dénomination commerciale du produit : lakový benzin (essence à laques), pas d'observation.

N° VIII. — Dénomination commerciale du produit : lakový benzin (essence à laques), pas d'observation.

N° IX. — Dénomination commerciale du produit : žárový petrolej (pétrole à éclairage fort), pas de différence.

Usages : Pour éclairage fort et pour lampes à vapeur de pétrole.

N° X. — Dénomination commerciale du produit : petrolej (pétrole lampant), pas d'observation.

N° XI. — Dénomination commerciale du produit : petrolej (pétrole).

N° XII. — Dénomination commerciale du produit : plynový olej (gas oil).

Observations : 2. La température doit augmenter de 4° à 6° C. par minute.

Usages : A ajouter : pour la fabrication du gaz d'huile et des graisses.

N° XIII. — Dénomination commerciale du produit : masut (mazout) - zůstatky petrolejové (résidus de pétrole).

Observations : 1. Densité : nous proposons 0,890 à 0,960 ;

3. Viscosité 20° E à 50° C. ;

5. Teneur en eau, méthode employée : au lieu de diluer avec de l'essence, nous proposons d'opérer avec le benzol en proportion 1 : car il arrive quelquefois qu'avec l'essence il passe en solution une partie de l'asphalte dur, qui est ensuite déterminé comme de l'eau.

N° XIV. — Dénomination commerciale du produit : lehké strojni oleje (huiles légères pour machines), pas d'observation.

N° XV. — Huiles lourdes, dénomination commerciale : těžké oleje (huiles lourdes), pas de différence pour les méthodes employées. Caractères ou propriétés : 1. Viscosité : pas de différence.

2. Point d'inflammabilité : *a)* 215° à 220° ; *b)* 220° à 225° ; *c)* 225° à 235°.

3. Densité : 0,920 à 0,940 à 15° C.

4 à 9. Pas d'observation, ni pour les usages non plus, pas de dénomination spéciale.

N° XVII. — Huiles pour cylindres, dénomination commerciale : válcové oleje (huiles pour cylindres), pas de différence pour les méthodes employées.

1. Viscosité : *a)* 2,5° à 4° E ; *b)* 3° à 6° E.

2. Point d'inflammabilité : *a)* 230° à 250° C ; *b)* 280°é 320° C.

3 à 6. Pas de différence.

Dénomination et usages : *a)* válcový olej pro nasycenou páru (huile pour cylindre pour la vapeur saturée) ; *b)* válcový olej pro páru přehrátou (huile pour cylindres pour la vapeur surchauffée).

N° XVIII. — Dénomination commerciale du produit : oleje nerafinované (huile non raffinée), pas de différence pour la méthode employée.

1. Viscosité : *a)* 5° à 6° E ; *b)* 6° à 7° E.

2. Point d'inflammabilité : *a)* 130° à 150° ; *b)* 135° à 150°.

3. Densité : 0,940 à 0,945 + 15° C.
0,945 à 0,950 + 15° C.

4. Point de solidification : au-dessous de 10° C.

5. Pas de différence, non plus pour les usages.

Dénomination spéciale : *a)* vulkanový olej zimní (huiles vulcan d'hiver) ; *b)* vulkanový olej letní (huiles vulcan d'été).

N° XIX. — Dénomination commerciale du produit : paraffin (paraffine), pas d'observation.

N° XX. — Dénomination commerciale du produit : vaselina (vaseline).

PRODUITS CÉRAMIQUES

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU COMITÉ NATIONAL BELGE DE CHIMIE

PAR M. LECRENIER, DIRECTEUR TECHNIQUE DES CRISTALLERIES DU VAL ST-LAMBERT

MÉTHODES EMPLOYÉES EN BELGIQUE POUR L'ANALYSE CHIMIQUE ET L'ANALYSE RATIONNELLE DES ARGILES

Pour répondre au vœu émis en 1924 par la Commission d'étude des produits céramiques de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée,* nous avons l'honneur de vous faire rapport sur les méthodes employées en Belgique pour l'analyse chimique et l'analyse rationnelle des argiles.

Afin d'obtenir des renseignements sûrs et précis, nous nous sommes adressés personnellement à la plupart des usines céramiques belges (porcelaine, faïence, produits réfractaires, etc.), ainsi qu'à un certain nombre de métallurgistes.

Les réponses que nous avons reçues nous permettent de vous communiquer les renseignements suivants.

ANALYSE CHIMIQUE

A part de rares exceptions, les usines céramiques belges ont recours à l'analyse chimique élémentaire des argiles qu'elles reçoivent. Cette analyse est, soit effectuée à l'usine même, quand celle-ci dispose d'un laboratoire, soit confiée aux soins de chimistes spécialisés. Ceux auxquels nous nous sommes adressés nous ont, avec la meilleure grâce, communiqué leur mode opératoire.

Les principales méthodes employées sont les suivantes (nous n'en donnons ici que le principe ; leur description figure en annexe).

Méthode 1. — *Dosage de la silice.* — Par désintégration de l'argile par le carbonate sodico-potassique, dissolution de la masse fondue par de l'eau, addition d'acide chlorhydrique et évaporation à siccité.

Dosage de $Fe^2O^3+Al^2O^3$ dans le résidu obtenu après traitement de l'argile par l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique et évaporation jusqu'à disparition des fumées blanches.

Le résidu évaporé à sec est repris par HCl et dilué à environ 500 cm^3. On précipite successivement de ce filtrat $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ par NH^3 et dans le filtrat la *chaux* à l'état d'oxalate. Le filtrat de la chaux est évaporé à siccité, humecté d'SO^4H^2, évaporé à nouveau. On pèse MgO et les alcalis à l'état de sulfates. Après dissolution de cet ensemble, on précipite la *magnésie* à l'état de pyrophosphate et dans le filtrat obtenu par séparation du précipité, on dose SO^3 par Ba Cl^2, ce qui permet de déterminer l'*alcali total.* Le fer de l'échantillon se dose par titrimétrie.

Méthode 2. — *Dosage de la silice* par désintégration de l'échantillon à l'aide de carbonate sodico-potassique et insolubilisation de SiO^2 par le procédé signalé ci-dessus.

Dosage de $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ par précipitation par NH^3 dans une partie aliquote du filtrat de l'opération précédente.

Dosage de fer sur une autre partie de ce filtrat.

Dosage de CaO par précipitation par l'oxalate ammonique (dans le filtrat résultant de la séparation de $Al^2O^3 + Fe^2O^3$) et titrage par le permanganate de potasse en solution sulfurique.

Dosage de MgO dans le filtrat de la chaux, par le phosphate ammonique et pesée à l'état de pyrophosphate.

Dosage des alcalis par la méthode de Lawrence Schmidt.

Méthode 3. — *Dosage de la silice* par insolubilisation après fusion oxydante par le carbonate sodico-potassique.

Dosage du $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ par précipitation par NH^3 dans la solution résultant de l'attaque de l'échantillon par HFl et H^2SO^4 et élimination de Si O^2.

Dosage de CaO dans le filtrat de l'opération précédente par précipitation par l'oxalate ammonique.

Dosage de MgO après élimination des sels ammoniacaux par précipitation par l'oxyde de mercure qui est ensuite volatilisé par chauffage.

Dosage des alcalis à l'état de sulfates après dissolution du résidu dans l'eau et filtration.

Si le dosage de la potasse est nécessaire, on l'effectue par précipitation à l'aide du chlorure de platine.

Quand l'argile comporte de l'*anhydride titanique* en quantités appréciables, la portion retenue par la silice est dosée après élimination de cette dernière par HFl. L'alumine est séparée par une solution chaude de potasse. Le résidu est dissous par H^2SO^4, la solution est étendue, neutralisée par NH^3 et précipitée à l'ébullition en présence de SO^2.

Méthode 4. — *Dosage de la silice* après désintégration de l'argile par fusion avec du carbonate sodico-potassique.

Dans 250 cm^3 du filtrat de la silice étendu à 500 cm^3, dosage de l'*alumine* sous forme de $AlPO^4$ en milieu acétique. Les composés ferriques sont réduits en composés ferreux par action de SO^2 provenant de l'action de l'acide acétique sur du $Na^2S^2O^3$ ajouté, et ne précipitent pas.

Dans les 250 cm^3 restant du filtrat de la silice, précipiter *$Al^2O^3 + Fe^2O^3$* par NH^3. Connaissant Al^2O^3, on a Fe^2O^3 par différence.

Dans le filtrat résultant de la précipitation de $Fe^2O^3 + Al^2O^3$, doser la *CaO* par l'oxalate ammonique et dans le filtrat résultant de cette opération, précipiter *MgO*, à l'état de pyrophosphate de magnésium, par Na^2HPO^4.

Nous donnons ci-joint les résultats d'analyse d'une même terre réfractaire par les procédés 1 et 4.

ANALYSE RATIONNELLE

En général, l'analyse rationnelle n'est pas pratiquée dans les usines belges. Quand on l'effectue, on opère par le procédé suivant :

L'échantillon (2 gr.) bien porphyrisé est attaqué en capsule de platine par H^2SO^4 dilué et chauffé très lentement jusqu'à production de vapeurs blanches. Après refroidissement, la masse est reprise alternativement par de l'eau bouillante et par une solution de HCl à 5 %. La filtration donne un résidu que l'on traite en capsule de platine par 75 cm^3 d'eau, 2 gr. NaOH et 10 à 12 gr. de Na^2CO^3 sec. On chauffe au bain-marie pendant une heure. La filtration et le lavage du résidu donnent la *silice libre + le feldspath.*

De cet ensemble, la silice est éliminée par traitement par HFl en présence d'H^2SO^4 et évaporation à sec jusqu'à élimination des vapeurs blanches. La masse obtenue est reprise par un peu d'HCl concentré. puis après digestion, traitée à l'eau bouillante. On obtient ainsi

une solution dans laquelle on dose Al^2O^3. Le résultat obtenu, multiplié par 5,41 donne le *feldspath*. Ce dernier, soustrait du total silice libre + feldspath, donne le *quartz*.

Le peu d'intérêt que les industriels belges attachent à l'analyse rationnelle (bien que certains la demandent cependant à titre plutôt documentaire) provient des résultats aléatoires qu'elle fournit en général et de l'incertitude dans laquelle on se trouve à son sujet. Il a été constaté, en effet, qu'avec les réactifs ordinaires mis en jeu dans l'analyse rationnelle, l'attaque des argiles n'est jamais complète, du moins on ne peut le croire avec certitude, étant données les divergences obtenues, jusqu'ici, dans les résultats des essais.

De récentes recherches (1) il semble résulter que les méthodes connues d'analyse rationnelle ne peuvent donner que peu de résultats, approchés et incertains et, vraisemblablement, plus ou moins erronés. C'est pour ce motif qu'elles ne suscitent guère l'intérêt des industriels belges qui préfèrent, comme certains nous l'ont fait savoir, procéder, d'après l'analyse chimique élémentaire, à l'analyse calculée (2) ou, mieux encore, se rendre compte de la valeur des terres qu'ils utilisent en effectuant en petit des essais pratiques de fusibilité, de retrait, d'écaillage, etc.

ANNEXE

Analyse chimique. — MÉTHODE 1.

Cette analyse comprend les déterminations suivantes : humidité, eau de constitution + matières organiques, SiO^2, Al^2O^3, Fe^2O^3, CaO, MgO, alcalis.

Prise d'essai : 25 à 30 gr. d'argile, finement pulvérisée et tamisée au tamis de soie, sont introduits dans un tube pèse-filtre bouché à l'émeri. Ce tube, pesé et repesé après chaque prise d'essai, servira pour tous les dosages.

Humidité. — On dessèche jusqu'à poids constant entre 110° et 120°, 5 gr. environ d'argile.

Eau de Constitution. + Matières Organiques. — Environ 2 gr. sont calcinés au moufle à gaz. La perte de poids, diminuée de l'humidité, représente la somme des poids de l'eau combinée et des matières organiques.

SiO^2. — On désagrège dans une capsule en Pt d'environ 150 cm³, un gramme d'argile au moyen de 7 à 8 gr. de carbonate sodico-potassique. Après dissolution de la masse fondue par l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on évapore à siccité sur une petite flamme de brûleur Bunsen à spirale. On mouille une deuxième fois le résidu avec quelques cm³ d'acide chlorhydrique. Lorsque l'on juge le résidu bien sec, on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'eau chaude pour redissoudre la masse saline. On filtre pour séparer la silice qui, après lavage et séchage, est calcinée au moufle à gaz. On purifie SiO^r à l'aide d'acide fluorhydrique pur.

Fe^2O^3, Al^2O^3. — 2 gr. environ sont attaqués, par l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique. On évapore à sec et on mouille une seconde fois la masse avec un peu d'acide sulfurique pur. On évapore de nouveau à sec, ceci afin d'éliminer les dernières traces d'acide fluorhydrique. Le résidu, formé de sulfates, est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, porté au volume de 500 cm³ environ et précipité par l'ammoniaque. Le précipité de Fe^2O^3 Al^2O^3, bien lavé, est séché et calciné au moufle à gaz.

CaO. — Dans le filtrat précédent, concentré par évaporation, on précipite la chaux par l'oxalate.

MgO. Alcalis. — Le filtrat de la chaux est évaporé à sec dans une capsule de Pt. On chasse les sels ammoniacaux. La petite quantité d'alumine échappée à la précipitation de Fe^2O^3 Al^2O^3 se retrouve dans le résidu et est reprécipitée par un peu d'ammoniaque. On filtre, on évapore dans une capsule en platine tarée, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et on pèse MgO et les alcalis sous forme de sulfate. MgO est précipité par le phosphate ammo-

---

(1) Voir la note publiée à ce sujet par MM. TILLEY et SULLIVAN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1924, T. 7, N° 5, p. 379-381.

(2) Voir note de M. H. S. WASHINGTON : " Calcul de l'Analyse Rationnelle des Argiles ", *J. Amer. Ceram. Soc.* Juin 1918, p. 405.

nique. Dans le filtrat, on dose SO^3 par le chlorure barytique, ce qui permet de détermine- la quantité d'alcalis.

Fe^2O^3. — 2 à 3 gr. d'argile sont désagrégés comme pour le dosage de la silice. On élimine cette dernière dans le filtrat, on dose le fer par le chlorure stanneux. Fe^2O^3 retranché des poids de Fe^2O^3-Al^2O^3 donne la quantité d'Al^2O^3. Il y a lieu de remarquer que, la quantité de fer à doser étant faible, les liqueurs titrées à employer doivent être à faible concentration.

Analyse chimique. — Méthode 4.

Analyse élémentaire. — 1° Désintégration au $KNaCO^3$ (1 gr. d'argile séchée par 5 ou 6 fois son poids de carbonate) ;

2° Dosage de SiO^2 de la façon habituelle (3 évaporations au bain-marie). Résidu chauffé à 130°—140° pendant deux heures à l'étuve électrique ;

3° Porter le filtrat à 500 cm^3 ;

4° Sur 250 cm^3, dosage de Al sous forme de $AlPO^4$ en milieu acétique. Le Fe^3 est réduit en Fe^2 par SO^2, provenant de l'action de $C^2H^4O^2$ sur $Na^2S^2O^3$ ajouté, et ne précipite pas ;

5° Sur les 250 cm^3 restant, précipiter Al^2O^3 — Fe^2O^3 par l'ammoniaque, après addition de HNO^3 et AmCl. Bien laver et calciner ;

6° Dosage de Fe^2O^3. — *a)* par différence entre 5° et 4°.

b) directement par $KMnO^4$, après réduction de Fe^3 par $SnCl^2$ dans la solution obtenue en dissolvant 5° par HCl. Titrage en présence de liqueur de Reinhardt et de $HgCl^2$ pour transformer l'excès de $SnCl^2$ en $SnCl^4$.

7° Dans le filtrat de 5°, précipiter CaO par de l'oxalate ;

8° Dans le filtrat de 7°, précipiter MgO par Na^2HPO^4 ;

9° Perte au feu sur 5 gr. dans incinérateur au moufle à gaz ;

10° Alcalis par différence.

EXEMPLES D'ANALYSES

Procédé 1

H^2O	7,49 %	
Eau de const. + Mat. org. .	9,37 %	
SiO^2	48,87 %	purifié
Al^2O^3.	2,80 %	2,91 % — 2,70 %
Fe^2O^3.	29,08 %	
CaO	0,54 %	
MgO	0,80 %	
Alcalis	1,67 %	
	100,62 %	

SiO^2 non purifié = 49,14 % — 49,48 % — 49,57 %.

Procédé 4

SiO^2 49,12 % purifié, 49,47 % non purifié
Al^2O^3 29,20 % — 29,62 % — précipité sous forme d'$AlPO^4$.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA FÉDÉRATION NATIONALE DES ASSOCIATIONS DE CHIMIE DE FRANCE

PAR M. A. GRANGER, PROFESSEUR AU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS ET A L'ÉCOLE DE CÉRAMIQUE DE SÈVRES

L'ANALYSE RATIONNELLE DES ARGILES

La réaction bien connue de l'acide sulfurique à chaud sur la kaolinite a fait croire à la possibilité d'établissement d'une méthode d'analyse qui permettrait de déterminer, dans une matière argileuse, la quantité de kaolinite contenue dans cette substance.

Dans le cas, qui se rencontre rarement, d'un mélange de sable quartzeux et de kaolinite, la méthode est évidemment applicable, mais, dans la pratique courante, la question est beaucoup plus compliquée qu'elle ne paraît à première vue.

SEGER, tout d'abord, et VOGT, ensuite, ont effectué un grand nombre d'analyses en suivant cette méthode. L'interprétation de leurs résultats ainsi que ceux des autres expérimentateurs qui ont travaillé suivant leurs indications, n'est pas chose aisée.

Pour SEGER, les alcalis dont il avait constaté la présence dans divers kaolins, pouvaient provenir de substitutions moléculaires d'alcalis à de l'eau moléculairement. Dans la suite, il admit que ces alcalis étaient apportés par des débris feldspathiques.

Cette manière de voir s'est conservée en Allemagne et dans divers autres pays sans qu'aucun des expérimentateurs qui suivirent ait eu l'idée de procéder à un examen minéralogique même superficiel.

L'interprétation proposée au moyen des débris feldspathiques est très discutable, comme nous le verrons plus loin.

Plus tard VOGT, ayant remarqué que certains kaolins contenaient du mica blanc, mit en doute l'affirmation contenue dans certains ouvrages minéralogiques que le mica était inattaquable par l'acide sulfurique et se rendit compte que ce minéral, quand il est suffisamment divisé, se laisse attaquer par l'acide sulfurique à chaud.

Mais si certains kaolins contiennent, sans conteste possible, du mica, il ne s'ensuit pas que le mica est le seul constituant capable d'apporter des alcalis dans les kaolins. Il n'y a pas que des alcalis à côté de l'alumine et de l'oxyde de fer ; on trouve de l'anhydride titanique, de la chaux, de la magnésie, de la soude en rapport variable avec la potasse. L'interprétation de l'analyse se complique alors énormément.

VOGT n'a pas donné de détails suffisants dans son mémoire sur la manière dont il a effectué ses calculs. En les répétant, même avec des points de départ différents, il est certaines de ses conclusions que je n'ai pas pu vérifier. On arrive, chaque fois, à des nombres différents, mais qui ne coïncident pas avec ceux de VOGT. Les résultats des analyses conduites de cette sorte ne sont donc pas absolument décisifs, au point de vue de leur interprétation, puisqu'ils dépendent de l'hypothèse initiale de l'expérimentateur. Rien n'indique si l'oxyde de fer, par exemple, peut être considéré comme substitué isomorphiquement à l'alumine, ou s'il vient d'un mineral comme du rutile, du mica ferrugineux ou bien encore s'il est là comme une impureté.

Quand on généralise cette manière de voir, on arrive, avec les argiles, même de nature kaolinique, à des interprétations inadmissibles, au point de vue de la teneur en mica.

Il n'y a pas que des argiles à base de kaolinite. Certaines d'entre elles contiennent des silicates alumineux différents de la kaolinite. Dans ce dernier cas, on s'expose à des déductions absolument arbitraires si l'on n'a pas d'autre criterium que celui fourni par l'analyse chimique.

Les minéraux accessoires qui se rencontrent dans les argiles ne sont pas tous entièrement inattaquables par l'acide sulfurique.

Le feldspath, le rutile sont plus ou moins facilement dissous par exemple, le premier

moins que le second ; mais on ne peut pas conclure à la totale insolubilité du feldspath lors de l'attaque de la matière argileuse par l'acide sulfurique.

Toutes les tentatives faites jusqu'ici par divers chimistes pour améliorer la méthode en faisant varier soit la durée de l'action de l'acide, soit la concentration du réactif au début de l'attaque, ont montré que les argiles pouvaient renfermer :

1° Des silicates alumineux hydratés ;

2° Des roches accessoires dont les unes sont attaquables par l'acide sulfurique tandis que les autres ne le sont pas.

Vogt a essayé avec plus ou moins de succès de différencier les silicates d'aluminium pouvant entrer dans la composition des argiles, en déterminant le rapport de la silice à l'alumine par une attaque au moyen d'une solution alcaline Plus récemment, Van Bemmelen, Sokoloff ont essayé d'arriver à une séparation en substituant l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique d'une part et en opérant sur des argiles préalablement calcinées faiblement Il ne semble pas que ces recherches aient conduit au but proposé ; elles ont seulement montré la complexité de la question.

Il ne semble donc pas, d'après ce qui a été dit plus haut, qu'il y ait une possibilité d'obtenir au moyen de l'acide sulfurique à chaud une séparation nette entre certains constituants de l'argile et la matière argileuse elle-même En résumé cette méthode d'analyse ne donne de résultats nets que lorsqu'on se trouve en présence de kaolinite et de sable siliceux ; elle n'est donc appliquable que dans un nombre de cas très restreint.

Dans tous les autres cas, les résultats sont modifiés par les apports de bases provenant de l'attaque plus ou moins profonde de matières minérales associées à la substance argileuse.

En résumé l'analyse rationnelle repose sur une hypothèse que les faits n'ont pas vérifiée. Elle ne peut conduire qu'à des résultats plus ou moins approchés. Faut-il la proscrire absolument de nos méthodes de recherches ? Je ne le crois pas Je pense qu'elle peut rendre quelques services, malgré ses défauts, mais à la condition d'être très réservé dans l'interprétation des résultats, quitte à les compléter par d'autres recherches.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF JAPAN

Par M. Toyokichi Takamatsu, Président de la Division of Chemistry

III. — Analyse chimique détaillée des Argiles

Échantillons

L'échantillon est broyé à l'état de fine poudre, dans un mortier d'agate. Tous les constituants, excepté l'humidité, sont exprimés en pour cent de l'échantillon séché. Chaque fois que l'on pèse un échantillon en vue d'une détermination quelconque, il y a lieu de déterminer l'humidité.

Détermination

Humidité. — On pèse environ 1 gr. de l'échantillon dans un creuset de platine d'un poids connu et on le sèche à 105-110° C. on laisse refroidir et on repèse. Les opérations de séchage, refroidissement et pesée sont répétées jusqu'à obtention d'un poids constant.

Perte au feu. — On pèse environ 1 gr. de l'échantillon dans un creuset de platine (on peut employer à cet effet l'échantillon destiné à la détermination de l'humidité) et on le chauffe graduellement tout d'abord sur un brûleur Bunsen, puis au chalumeau, pendant une demi-

heure ; on laisse refroidir et on pèse ; cette opération est répétée jusqu'à obtention d'un poids constant.

Silice. — On pèse environ 1 gr. d'échantillon dans un creuset de platine et on le mélange parfaitement, au moyen d'une spatule de platine, avec environ cinq fois son poids de fondant sec (mélange constitué par du carbonate de sodium et du carbonate de potassium en proportions équimoléculaires). La poudre adhérant à la spatule est détachée au moyen d'une portion supplémentaire d'un demi-gramme de fondant, que l'on ajoute à la masse, dans le creuset. On recouvre ce dernier et on le chauffe doucement sur une petite flamme d'un brûleur Bunsen, jusqu'à élimination de l'humidité. On augmente graduellement la flamme, en veillant à éviter les projections provoquées par le dégagement d'anhydride carbonique. Quand le dégagement de gaz a presque cessé, on place sur le creuset un moufle en argile et on le chauffe au chalumeau jusqu'à dissolution complète. On place ensuite le creuset sur une plaque de pierre polie ou de porcelaine et on le laisse refroidir. On le réchauffe ensuite sur un brûleur Bunsen jusqu'à ce que la masse commence à fondre au point de contact avec le creuset, puis on replace ce dernier sur la plaque. Après refroidissement à la température ambiante, on ajoute 2 à 3 cm³ d'eau et on chauffe le creuset avec précaution, tout d'abord à partir des parois, jusqu'à ce que la masse s'en détache, finalement on chauffe aussi le fond. Au cas où la masse ne se détacherait pas d'elle-même, on ajoute un peu d'eau et on chauffe de nouveau. Après avoir répété cette opération deux ou trois fois on constate que la masse est détachée du creuset. Le contenu du creuset est alors entièrement transvasé dans une capsule d'évaporation que l'on chauffe au bain-marie ; en même temps on désagrège la masse au moyen d'une spatule. On recouvre la capsule avec un verre de montre et l'on y verse lentement, au moyen d'une pipette, 10 à 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on réserve 1 à 2 cm³ d'acide pour dissoudre et transvaser dans la capsule les parcelles de matières fondues adhérant au couvercle et aux parois du creuset. Quand l'effervescence produite par le dégagement d'anhydride carbonique a cessé, la silice forme un précipité gélatineux. Si l'on aperçoit au fond de la capsule des particules sableuses, cela dénote que la fusion a été incomplète et il y a lieu de recommencer toute l'opération sur un nouvel échantillon. On place maintenant la capsule sur un bain-marie, dans une chambre à courant d'air, et on en évapore le contenu à sec en veillant à ce qu'il n'y tombe pas de poussière ; en même temps, on en agite constamment le contenu avec une baguette de verre pour réduire le résidu en poudre. Après refroidissement, on humecte avec environ 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute 30 à 40 cm³ d'eau et on chauffe au bain-marie pendant dix à quinze minutes, en désagrégeant les grumeaux qui ont pu se former. Le liquide clair constituant la couche supérieure est décanté à travers un filtre. Le résidu resté au fond de la capsule est de nouveau humecté avec de l'acide chlorhydrique concentré, on ajoute de l'eau, on chauffe et on décante comme précédemment. Cette opération est répétée à trois reprises. Après cela on transvase le précipité sur le filtre, on le laisse égouter jusqu'à la dernière goutte et on le lave avec un peu d'eau froide. Le lavage est répété jusqu'à ce que le filtrat recueilli dans un tube d'essai ne donne pas de précipité avec une solution de nitrate d'argent. Les filtrats sont transvasés dans la première capsule et de nouveau évaporés à siccité, au bain-marie. Le résidu est humecté au moyen de 3 à 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et on le laisse reposer pendant quelque temps ; puis on ajoute 50 cm³ d'eau, on chauffe et on verse sur le filtre. Le précipité resté sur ce dernier est lavé à l'eau froide jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlorures. Le filtrat est mis à part en vue de déterminations ultérieures. Quant au filtre et au précipité, on les place dans un creuset, toute l'humidité est évaporée au-dessus d'une petite flamme, puis on chauffe graduellement, quand la matière est devenue d'un blanc de neige, on chauffe finalement le creuset au chalumeau pendant environ vingt minutes, après quoi on le laisse refroidir et on le pèse. L'opération est répétée jusqu'à obtention d'un poids constant. L'augmentation de poids du creuset, diminuée du poids des centres de papier à filtrer, représente la quantité de silice. Celle-ci est toutefois rendue impure, le plus souvent par de l'oxyde ferrique, de l'acide titanique et de l'anhydride phosphorique. C'est pourquoi l'on verse dans le creuset 5 cm³ d'eau et 3 à 4 gouttes d'acide sulfurique dilué, puis on ajoute de l'acide fluorhydrique,

tout d'abord goutte à goutte, puis plus rapidement, jusqu'à ce que le creuset soit à peu près à moitié plein. On le place ensuite au-dessus d'une petite flamme, dans une hotte où il y a un courant d'air, et on évapore à siccité ; puis on chauffe au rouge pour finir par le chalumeau. Après refroidissement, on pèse. La perte de poids représente la teneur en silice, bien qu'une trace en soit restée dans le filtrat, trace que l'on ajoutera quand on fera les calculs. Le creuset contenant les impuretés est mis à part en vue de déterminations ultérieures.

Alumine et oxyde ferrique. — Dans le filtrat provenant de la détermination de la silice, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, pour précipiter le platine sous forme de sulfure, qu'on filtre et lave. On chauffe à l'ébullition le filtrat et les eaux de lavage pour en chasser l'hydrogène sulfuré et on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique concentré à la solution, de façon à faire passer par oxydation le fer à l'état ferrique. Puis on ajoute environ 10 cm³ de chlorure d'ammonium (107 gr. de chlorure dissous dans l'eau et dilués à un litre) et l'on fait bouillir pendant quelque temps. On remue constamment la solution, et on ajoute lentement de l'ammoniaque diluée jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès. On continue à faire bouillir pendant une minute, puis on laisse reposer pendant quelques minutes pour que le précipité se dépose, après quoi l'on décante le liquide limpide. Le précipité est lavé à deux ou trois reprises par décantation au moyen d'une solution chaude de nitrate d'ammonium (20 cm³ d'acide nitrique concentré neutralisé par de l'ammoniaque et porté à un litre) ; finalement on le porte sur le filtre, lave une ou deux fois avec la solution indiquée plus haut, puis, en s'aidant d'eau chaude on transvase dans la capsule, on ajoute 10 cm³, d'acide nitrique concentré et le précipité est dissous. On ajoute de l'ammoniaque diluée et on recueille le précipité sur un filtre, on le lave de la manière qui vient d'être décrite, jusqu'à ce qu'il soit exempt de chlorure. Les deux filtrats provenant du précipité sont mélangés et évaporés presque à sec. On y ajoute une faible quantité d'ammoniaque diluée et on chauffe. S'il y a précipitation d'alumine et d'oxyde ferrique, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave à fond. Le filtre est séché, calciné et placé dans le creuset contenant le résidu considéré comme formé par des impuretés, lors de la détermination de la silice, et le tout est calciné. Après refroidissement on humecte au moyen d'acide nitrique concentré, on chauffe au chalumeau, laisse de nouveau refroidir et pèse. Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'on ait obtenu un poids constant. Ce précipité contient, outre de l'alumine et de l'oxyde ferrique, du titane, de l'anhydride phosphorique et une trace de silice. On ajoute au contenu du creuset en question 5 à 10 gr. de bisulfate de potassium (préalablement fondu pour en chasser l'eau de cristallisation et broyé grossièrement); le creuset est tout d'abord chauffé au-dessus d'une petite flamme à une certaine distance de celle-ci pour éliminer l'humidité et l'eau combinée, et pour convertir le bisulfate en pyrosulfate. On rapproche alors le creuset de la flamme et on continue à le chauffer pendant une heure environ, jusqu'à ce que la majeure partie du contenu en soit dissoute ; on prend soin, dans cette opération, d'éviter les projections. On augmente graduellement la flamme mais sans amener le contenu du creuset à l'ébullition et sans porter le fond an rouge. Pendant ce temps il se dégage des fumées blanches d'acide sulfurique et les particules solides flottant à la surface se dissolvent entièrement. Ensuite on porte le fond du creuset au rouge naissant, puis on laisse refroidir. La matière fondue est opaque, bien qu'elle passe par un état transparent avant de se solidifier. Si à ce moment on observe la présence de matières non dissoutes, il y a lieu de chauffer de nouveau au-dessus d'une petite flamme. Si tel n'est pas le cas, on continue à chauffer au rouge sombre pendant dix minutes puis on pose le creuset sur une plaque de grès ou de porcelaine et on le laisse refroidir. On remplit le creuset d'eau jusqu'à mi-hauteur et on chauffe, ce qui a pour effet de désagréger la masse, et puis on transvase le tout dans un vase de Bohême. On lave le creuset et son couvercle avec de l'eau chaude, qu'on verse dans le vase de Bohême, on y ajoute 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et on chauffe au-dessus d'une petite flamme pour dissoudre la matière ; la solution est alors filtrée sur un filtre en papier qui retient une trace de silice et d'oxyde ferrique. Le résidu et le filtre sont placés dans un creuset taré, calcinés et repesés. On y ajoute une goutte d'acide sulfurique dilué puis deux ou trois gouttes d'acide fluorhy-

drique, le creuset est chauffé doucement, refroidi et pesé. La perte de poids est due à la silice, ce dont on tient compte lors du calcul final.

Au résidu contenu dans le creuset on ajoute un petit morceau de bisulfate de potassium et l'on fait fondre le tout. La masse est reprise par de l'eau contenant une goutte d'acide sulfurique. La solution obtenue est mélangée au filtrat principal. Le filtrat global est placé dans un ballon jaugé de 250 cm³ et porté à 250 cm³, on en met à part 50 cm³ pour la détermination de l'oxyde ferrique.

Pour cette dernière opération, la solution est réduite au moyen d'un appareil de réduction approprié et titrée avec une solution de permanganate N (20).

Titane. — 50 cm³ de la solution ci-dessus sont introduits dans un tube de Nessler, jusqu'au trait de jauge et puis on y ajoute 1 cm³ de solution d'eau oxygénée et on agite. On compare la couleur de cette solution à celle d'une solution étalon au moyen d'un colorimètre. A cet effet, 10 cm³ de la solution étalon sont introduits dans un autre tube de Nessler et on y ajoute de l'eau au moyen d'une burette, jusqu'à ce que les deux solutions conservent une coloration d'intensité identique. On note la quantité d'eau ajoutée, et l'on calcule d'après cela la quantité de titane contenue dans la prise d'essai. Pour la détermination colorimétrique on peut faire usage de n'importe quel autre appareil étalon.

La concentration de la solution étalon susdite est calculée de telle façon qu'un cm³ contienne 0,0001 gr. de titane. A cet effet, on pèse dans un creuset de platine une quantité de fluorure double de potassium et de titane, suffisante pour obtenir 500 à 1.000 cm³ de solution.

On verse dans le creuset un peu d'acide sulfurique, on fait évaporer doucement, mais sans aller jusqu'à siccité complète, on ajoute alors une nouvelle quantité d'acide sulfurique et on évapore de nouveau. Cette opération est répétée un certain nombre de fois, de façon à chasser tout le fluor de la solution. Le résidu est repris par de l'eau contenant de l'acide sulfurique. L'acide doit être en quantité telle qu'au moins 5 % en soient contenus dans la solution étalon préparée.

Pour titrer la solution on procède comme suit : 50 cm³ de la solution sont dilués par l'eau et on les fait bouillir, puis on précipite par l'ammoniaque, filtre et lave le précipité à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'alcalis. Puis on calcine le précipité au chalumeau et finalement on le pèse. On répète la détermination et si les résultats concordent on calcule la concentration de cette solution et on dilue celle-ci avec de l'eau jusqu'à obtenir le titre voulu.

Calcium. — Le filtrat et les eaux de lavage provenant du précipité d'alumine et d'oxyde ferrique sont réduits par évaporation à 250 cm³ et, pendant l'ébullition on y ajoute 5 cm³ d'acide acétique. D'autre part, on dissout dans l'eau chaude 1 gr. d'acide oxalique et on l'ajoute à la solution précédente ; puis on fait bouillir le tout pendant quelques minutes. On ajoute ensuite un léger excès d'ammoniaque et on fait bouillir jusqu'à précipitation complète. Après refroidissement on filtre et le précipité est lavé avec une solution chaude d'oxalate d'ammonium à 1 % puis on le dissout sur le filtre en y versant 50 cm³ d'acide nitrique dilué chaud (1°5). Quand le précipité est complètement dissous, le filtre est lavé, on ajoute au filtrat un léger excès d'ammoniaque puis quelques gouttes de solution d'acide oxalique et le tout est porté à l'ébullition, puis on laisse refroidir pendant une ou deux heures et l'on filtre à travers le même filtre et on lave avec une solution d'oxalate d'ammonium à 1 %. Le filtre et le précipité sont introduits dans un creuset de platine chauffés doucement puis calcinés au chalumeau pendant dix minutes environ et pesés à poids constant, l'augmentation de poids du creuset représente la quantité d'oxalate de calcium.

Magnésie. — Au filtrat et aux eaux de lavage du précipité de calcium on ajoute une solution de phosphate double d'ammonium et de sodium (environ 2 gr. dissous dans 15 cm³ d'eau) ; on agite et tout en remuant on ajoute graduellement le tiers du volume d'ammoniaque à 10 % et on laisse reposer pendant douze à vingt-quatre heures. Après ce laps de temps le précipité est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'ammoniaque diluée (1 : 10) jusqu'à ce qu'il soit exempt de chlorures. Le précipité est dissous et la solution est transvasée dans un vase de Bohême

avec environ 50 cm³ d'acide nitrique dilué chaud (1 : 5) et l'on répète l'opération décrite plus haut. Finalement le précipité est versé sur un creuset de Gooch à amiante, on le sèche lentement et on le calcine, après refroidissement on le pèse. La calcination est répétée jusqu'à poids constant. Le résidu représente du pyrophosphate de magnésium, d'où l'on calcule la quantité de MgO.

Alcalis. — La détermination des alcalis se fait par la méthode de J. Lawrence Smith.

On pèse 0,5 gr. de l'échantillon et on le mélange à 0,5 gr. de chlorure d'ammonium et 3 gr. de carbonate de calcium. On tasse environ 0,5 gr. de carbonate de calcium au fond du creuset et par dessus on place le mélange susdit, on l'égalise et finalement on le recouvre de 0,5 gr environ de carbonate de calcium. Le creuset est chauffé pendant quinze minutes environ au-dessus d'une petite flamme pour volatiliser le chlorure d'ammonium. On augmente graduellement la température jusqu'à ce que le tiers inférieur du creuset soit porté au rouge sombre, cette température est maintenue pendant une heure environ.

Puis on laisse refroidir le creuset et la masse est mise à dissoudre dans une petite quantité d'eau suffisante pour la recouvrir. Au moyen d'une spatule de platine et d'un peu d'eau on transvase le contenu du creuset dans une capsule de platine. Si quelques parcelles de la masse fondue adhèrent encore au creuset, on ajoute un peu d'eau, on détache la matière au moyen de la spatule et on la fait passer dans la capsule au moyen du jet de la pissette. Le volume de l'eau contenue dans la capsule ne doit pas dépasser 50 cm³. On met la capsule au bain-marie et on remplace de temps en temps l'eau perdue par évaporation. S'il y a des morceaux, on les réduit en poudre fine en les broyant avec un pilon d'agate, contre la paroi interne de la capsule.

Le liquide clair est décanté sur un filtre et le résidu est lavé par décantation à quatre reprises, puis jeté sur le filtre et lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage n'accusent plus qu'un trouble imperceptible, dû à l'oxychlorure de calcium, qui se dissout peu à peu du résidu. Le lavage peut se faire avec 250-300 cm³ d'eau.

Le précipité recueilli sur le filtre est dissous dans de l'acide chlorhydrique ; s'il reste des substances insolubles, cela dénote que la décomposition a été incomplète. On ajoute au filtrat de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium et on chauffe jusqu'à ébullition. Le liquide est décanté sur un filtre. Le précipité est de nouveau mis à digérer avec de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, filtré et lavé à l'eau chaude ; le filtrat est ramené à 50 cm³ environ dans une capsule de porcelaine au bain-marie, puis reversé dans une capsule de platine dans laquelle on l'évapore à sec. On recouvre ensuite la capsule avec un verre de montre, on la met au bain de sable et on la chauffe doucement. Au bout de quelque temps, on augmente la flamme, on retire le verre de montre et la capsule est placée sur un triangle. On commence par chauffer graduellement la partie supérieure de la paroi et finalement le fond pour chasser le chlorure d'ammonium. Pendant le chauffage on prend soin de ne pas faire fondre les sels. Ils peuvent être tachés par les matières organiques carbonisées contenues à l'état d'impuretés dans le carbonate d'ammonium. On verse dans la capsule un peu d'eau, on fait bouillir et on précipite les dernières traces de calcium par de l'oxalate d'ammonium. On laisse reposer le tout pendant une nuit puis le précipité est filtré dans un creuset de platine taré, lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau du lavage soit exempte de chlorures. Le volume du filtrat ne doit pas dépasser les deux tiers de celui du creuset. On évapore à sec, calcine au-dessus d'une petite flamme et laisse refroidir. Le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique concentré et de nouveau évaporé à sec. Puis on place le creuset sur un triangle et l'on chauffe au-dessus d'une petite flamme pour chasser le chlorure d'ammonium, tout en évitant de faire fondre les sels. A cet effet, il importe de ne chauffer que le fond du creuset jusqu'au rouge naissant. Après refroidissement on pèse. L'augmentation de poids représente la quantité de chlorures de potassium et de sodium.

Les sels sont alors redissous dans une faible quantité d'eau ; s'il y a des substances non dissoutes, on filtre la solution, l'évapore à sec, calcine et pèse de nouveau. Les chlorures en

mélange sont dissous dans un peu d'eau et traités par de l'acide chloroplatinique. A cet effet on se sert d'une solution contenant 0,1 gr. de platine par cm³. Le volume à ajouter est de 17 cm³ pour 1 gr. de mélange de chlorures, plus 0,3 cm³. Après avoir versé dans le creuset de platine cette quantité d'acide chloroplatinique, qu'on ajoute à la solution des chlorures en mélange, on place le creuset au bain-marie et on évapore jusqu'à ce que le résidu se prenne en masse après refroidissement. Ce résultat obtenu, on ajoute deux ou trois cm³ d'alcool éthylique (80 %), on remue et on décante à travers un creuset de Goock taré ; le résidu est ensuite lavé par décantation à deux ou trois reprises jusqu'à ce que l'alcool qui s'égoutte soit incolore. L'augmentation de poids représente la quantité de chloroplatinate de potassium d'après laquelle on calcule comme suit les quantités de K^2O et de Na^2O :

Poids de $K^2PtCl^6 \times 0.3068 = KCl$
— — $\times 0.1041 = K^2O$
Poids total des chlorures - KCl Na Cl
— de NaCl $\times 0.5305 = Na^20$

Analyse rationnelle des argiles.

On place dans une capsule de porcelaine de 1 l. de capacité, 5 gr. d'argile pulvérisée, séchée à 105-110°C. et on y ajoute 100 cm³ d'eau, puis on fait bouillir jusqu'à ce que les grumeaux soient entièrement désagrégés. Au besoin on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque. L'eau perdue par évaporation est remplacée.

On ajoute 100 cm³ d'acide sulfurique (1 : 1) puis la capsule est recouverte d'un verre de montre. Si l'argile contient des matières organiques, on la traite par quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Ensuite on porte lentement le contenu de la capsule à l'ébullition, jusqu'à ce que l'eau soit évaporée et qu'apparaissent d'abondantes fumées blanches. On laisse refroidir et on remplit presque entièrement la capsule d'eau, en remuant soigneusement, puis on rince l'agitateur et le verre de montre et on laisse reposer. Le liquide est ensuite décanté dans un vase de Bohême ; en procédant à cette opération on veille à ce qu'aucune particule solide ne soit entraînée par le liquide..

On ajoute au résidu environ 300 cm³ de solution de Lunge (110 gr. de carbonate de sodium anhydre et 10 gr. d'hydrate de sodium, dissous dans l'eau et étendus à 1 litre) ; on porte à l'ébullition, tout en remuant constamment. On rince l'agitateur et le verre de montre, on laisse reposer la solution pendant deux heures environ ; puis au bout de ce temps le liquide est limpide ; si elle est trouble, cela dénote que la décomposition a été incomplète. On décante la couche supérieure, limpide de liquide, et le résidu est traité par environ 400 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on remue le mélange et on fait bouillir pendant environ cinq minutes, puis on ajoute environ 200 cm³ d'eau, on remue et on laisse reposer pendant environ cinq heures, après quoi l'on décante la couche de liquide limpide.

On répète encore une fois le traitement alcalin et le traitement acide. Après la dernière décantation du second traitement acide, on ajoute au résidu environ 200 cm³ d'eau, et on verse le tout sur un filtre en papier épais. Le précipité restant dans la capsule est amené sur le filtre au moyen d'un jet d'acide chlorhydrique dilué (1 : 2), puis on le lave à deux reprises avec de l'acide chlorhydrique et à trois reprises avec de l'eau. Le filtre contenant le précipité est placé dans un creuset de platine taré et calciné dans une flamme de chalumeau de moyenne force. Le résidu est refroidi et pesé. Le résidu est calculé comme étant du feldspath et du quartz.

Au résidu contenu dans le creuset on ajoute cinq fois son volume de carbonate de sodium anhydre, on chauffe sur un brûleur Bunsen en évitant toute projection. A la fin de l'opération, quand la matière est entièrement fondue, on chauffe le creuset au chalumeau pendant cinq minutes environ, puis on laisse refroidir. Quand le produit de la fusion s'est solidifié, on enlève le creuset et on le remue de façon à en étaler le contenu sur la paroi interne. On introduit ce dernier dans un vase de Bohême et on le recouvre d'eau additionnée d'environ 10 cm³ d'acide

chlorhydrique concentré. Quand la matière est entièrement désagrégée, on verse le tout dans une capsule et on évapore à sec. Le résidu est de nouveau traité par un peu d'acide chlorhydrique concentré puis on chauffe pendant quinze minutes environ, on dilue avec de l'eau et on évapore de nouveau à sec. Le résidu est mis à digérer pendant quinze minutes avec de l'acide chlorhydrique concentré, on dilue avec de l'eau et on chauffe de nouveau pendant quinze minutes au bain-marie, puis on le dilue avec de l'eau, on filtre par décantation et s'aidant d'un jet d'acide chlorhydrique dilué froid. On enlève la silice du filtre puis on la lave avec de l'eau chaude. On place le filtre et le résidu dans un creuset de platine, puis on les chauffe, doucement pour commencer, et finalement au chalumeau pendant vingt minutes environ, on pèse après refroidissement. Le poids de feldspath et du quartz diminué de celui de la silice représente la quantité de K^2O et de Al^2O^3 contenue dans le feldspath. Cette différence multipliée par 2.837 donne la quantité de feldspath. En soustrayant cette dernière du poids de feldspath et de quartz, on détermine la quantité de quartz. Le poids de l'échantillon moins le poids de feldspath et de quartz donne la quantité de substance argileuse.

P.-S. — Méthode de calcul de pourcentage des minéraux contenus dans l'argile d'après l'analyse chimique complète.

On trouve plusieurs discordances dans les résultats de l'analyse rationnelle telle qu'elle vient d'être décrite et il est probable que la composition minérale est déterminée avec plus d'exactitude si on la calcule d'après les résultats de l'analyse chimique complète.

C'est ainsi que, en admettant que K^2O provient entièrement de l'orthoclase, Na^2O de l'albite, CaO de l'anorthite et MgO de la serpentine, on calcule le pourcentage de ces minéraux. La teneur en alumine de l'argile, moins celle des minéraux susdits est considérée comme prevenant du kaolin, ce qui permet de déterminer ce dernier. Pour déterminer la limite, on admet que Fe^2O^3 en provient entièrement. D'autre part, la teneur en SiO^2 de l'argile moins celle de SiO^2 dans l'orthoclase, l'albite, l'anorthite, la serpentine et le kaolin est considérée comme représentant du quartz. La perte au feu de l'argile, moins H^2O de la serpentine, du kaolin et de la limonite est considérée comme représentant l'humidité.

Si l'origine des constituants de l'argile est déterminée au microscope ou par des traitements chimiques, la méthode de calcul s'en inspirera.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU CHEMISCHE RAAD VAN NEDERLAND ET DE LA NEDERLANDSCHE VEREENIGING VAN AARDEWERK FABRIKANTEN

PAR JR. H. D. MAUSER JR. ING. CHIM. FAÏENCERIE ROYALE DE DELFT

En répondant à la question de la section céramique de l'*Union*, je me permets de présenter ici quelques remarques sur les méthodes de l'analyse chimique et rationnelle des silicates, telles qu'elles s'emploient dans les Pays-Bas.

A. *Analyse chimique.*

Le choix des constituants à déterminer dépend, en général, du but de l'investigation. Or, les analyses complètes ne s'emploient que dans recherches scientifiques, tandis que, dans la pratique, on se borne à un nombre de constituants plus ou moins limité.

Une analyse complète comprend le dosage du SiO^2, TiO^2, Al^2O^3, Fe^2O^3, FeO, MnO, CaO, MgO, K^2O, Na^2O, P^2O^5, SO^3, S, CO^2, H^2O et quelquefois du Zr, Bo, Fl, Ba, Sr, Va, etc.

On ne détermine ces derniers que dans les cas rares où il y a quelque motif spécial.

S'il s'agit de l'utilité d'une matière première pour un procédé céramique spécial, il est le plus souvent inutile de faire le dosage séparé du TiO^2, du FeO et du MnO, quelquefois même du Fe^2O^3. D'autre part, il serait souvent indispensable de déterminer les sels solubles.

Pour l'analyse des matières réfractaires, on demande d'ordinaire, en Hollande, la teneur en SiO^2, Al^2O^3, Fe^2O^3, CaO, MgO, K^2O, Na^2O (séparés ou ensemble), la perte au rouge, et, dans certains cas, le teneur en TiO^2. Dans la technique, on se borne quelquefois à SiO^2, Al^2O^3 et Fe^2O^3. On est d'avis que le dosage séparé du Fe^2O^3 est absolument nécessaire.

Concernant les méthodes d'analyse employées chez nous, il y a peu de variété et encore, si l'on emploie des sources diverses, il n'y a que de petites différences dans les détails. La méthode la plus en usage, la méthode « classique », est celle décrite dans l'ouvrage de W.-F. Hillebrand, « Analysis of Silicate and Carbonate Rocks », un traité sérieux et sûr. Dans un des laboratoires (celui de l'Ecole Nationale de la Céramique, à Gouda), on emploie comme source le livre du Dr H. Bollenbach, « Laboratoriums Buch für die Tonindustrie » ; enfin, dans un autre, c'est la méthode de l'« American Society for Testing Materials C18-21 » qu'on a choisie.

Il me semble inutile de donner ici l'exposé complet des méthodes mentionnées ci-dessus. Il suffit de faire quelques remarques.

Dans les Pays-Bas, on préfère la fusion au carbonate de sodium à celle au bicarbonate de sodium ou à celle au carbonate de sodium et de potassium, puisqu'elle garantit une attaque plus complète et sûre.

On emploie le carbonate de sodium « pro analysi », dont on détermine le pourcentage d'impuretés.

En faisant le dosage des divers constituants, on préfère la précipitation double, qui donne sans doute des résultats plus exacts.

Il y a quelque différence entre les traitements de la mixture desséchée afin d'insolubiliser le SiO^2, par exemple aux températures de l'étuve à air chaud. Une température trop élevée peut être la cause d'une réaction entre le SiO^2 et les autres constituants.

Il suffit quelquefois de dessécher pour la seconde fois sans filtration intermédiaire.

La calcination — surtout celle de la silice précipitée — dans un petit four électrique est fort recommandée ; on n'aura pas de pertes du fait que de petites particules s'envolent par le courant d'air, pertes inévitables, si l'on calcine à un bec de gaz.

En précipitant l'alumine et le fer, il faut prendre quelques précautions. La solution doit être bouillante et il faut éviter un excès d'ammoniaque (employer la teinture de tournesol).

Il y a deux méthodes pour passer au dosage de l'alumine et du fer.

On peut précipiter comme d'ordinaire, puis redissoudre dans de l'acide sulfurique dans un verre gradué (500 cm³), remplir jusqu'à la marque, enlever à la pipette 300 cm³. Dans cette quantité, on précipite de nouveau l'alumine et le fer, et l'on filtre et pèse les deux ensemble après calcination. Dans le reste (200 cm³), on fait le dosage du fer (méthode iodométrique ou oxydimétrique).

La seconde méthode comprend les opérations suivantes : précipiter les deux ensemble, filtrer, calciner et peser ; ensuite, on fait la fusion avec du bisulfate de potassium. Alors on peut redissoudre facilement, et l'on peut faire le dosage du fer. Il y a plusieurs méthodes pour le faire ; une seule s'emploie chez nous : la méthode oxydimétrique. Réduire avec du zinc ou H^2S, le zinc seulement s'il n'y a pas de TiO^2 présent ; après la réduction, on titre avec du $KMnO^4$.

Il n'y a pas de remarques à faire sur le dosage de la chaux et de la magnésie.

En ce qui concerne les métaux alcalins, il y a quelque chose à dire.

La méthode la plus employée en Hollande est celle de Lawrence Smith, quoique ce soit avec quelques petits changements dans le mode d'opération. Plusieurs personnes sont

d'avis que le dosage des métaux alcalins sous forme de chlorures est peu sûr. Ces chlorures retiennent presque toujours des sulfates, puis ils peuvent se volatiliser pendant la calcination. Alors on transforme les chlorures en sulfates en évaporant avec de l'acide sulfurique. Un des laboratoires évapore encore avec de l'ammoniaque afin d'éviter la formation de bisulfate.

S'il est nécessaire de séparer les métaux alcalins, on peut transformer de nouveau — après avoir pesé — en chlorures avec du $BaCl^2$.

Il y a surtout le danger que le $BaSO^4$ retienne les sels alcalins. Pour le dosage du sodium et du potassium, la méthode au perchlorate est, selon l'expérience, équivalente sinon préférable à celle à l'acide chloroplatinique.

D'après un des laboratoires, la détermination des métaux alcalins est aussi facile et aussi sûre qu'avec la méthode à l'acide fluorhydrique. D'autres personnes ne partagent pas cette opinion, la plupart parce que l'acide fluorhydrique est rarement assez pur ou même d'une impureté assez constante.

Il est nécessaire — en se servant de la méthode SMITH — de faire l'analyse du carbonate de calcium et du chlorure d'ammoniaque, afin de connaître le pourcentage des impuretés.

Le FeO est déterminé par la méthode GOOKE (voir BOLLENBACH) ; le TiO^2, par la méthode colorimétrique. Cette dernière n'est guère exacte.

Dans les cas rares où il faut déterminer le Fl, le Bo, etc., on emploie la méthode HILLEBRAND ou la méthode TREADWELL.

L'École Nationale de Gouda donne une méthode simple et assez exacte dans la pratique pour le dosage des sels solubles.

On chauffe 500 cm³ d'eau avec 2 à 300 gr. d'argile pendant plusieurs heures, en ajoutant de temps en temps de l'eau fraîche pour remplacer la partie volatilisée. Puis on met le tout dans un verre gradué d'un litre et l'on remplit jusqu'à la marque. On laisse se déposer pendant un jour et l'on prend 300 cm³ de la solution avec une pipette. On fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. Après ce traitement, on peut filtrer presque sans aucune difficulté avec un filtre durci ou un filtre « Pukall ».

Dans la solution filtrée on peut déterminer l'acide sulfurique, etc. S'il est nécessaire de connaître la teneur en acide chlorhydrique, on fait bouillir avec de l'acide azotique.

Avec les méthodes mentionnées ci-dessus, il est possible d'obtenir une exactitude de 0,1 % ou de 1 % en somme. On peut être content si l'on ne dépasse pas cette limite. Il y a encore bien des analystes comptant sur une exactitude de 0,01 %, ce qui est une erreur.

B. *Analyse rationnelle.*

L'analyse rationnelle n'a qu'une application fort limitée dans les Pays-Bas. Parmi les nombreuses méthodes connues, deux ou trois seulement sont employées, savoir la méthode BERDEL (*Sprechsaal* 1903-30-37) et la méthode KALLAUNER-MATEJKA (*Sprechsaal* 1914-25). En outre, il y a une modification spéciale pour les argiles réfractaires et les kaolins assez purs, c'est-à-dire sans feldspath, employée au Laboratoire de Chimie analytique de l'Université technique de Delft.

On ajoute à 1 gr. d'argile, dans un Erlenmeyer « Pyrex » de 200 cm³, 10 cm³ d'acide sulfurique concentré, 10 cm³ d'acide azotique, et après refroidissement 10 cm³ d'acide chlorhydrique. Puis on fait bouillir dans un bain de sable jusqu'à commencement de l'évaporation de l'acide sulfurique, on maintient la même température pendant une heure, et on laisse refroidir. Il faut ajouter 75 cm³ d'eau, filtrer, laver, sécher et calciner. On pèse le quartz et la silice provenant du kaolin. Dans la solution filtrée, on fait le dosage de l'alumine comme d'ordinaire ; on peut déduire la teneur en kaolin des résultats obtenus. Puis on détermine la perte au rouge (800°) pour vérifier l'analyse ; la somme doit être 100 %.

D'après l'opinion générale, l'analyse rationnelle n'a qu'une valeur très relative. Elle manque d'une base logique au point de vue chimique ; mais dans la pratique, elle a tout de même une certaine valeur et sous cet aspect, elle a sans doute sa raison d'être. Cependant,

pour écarter la diversité dans les résultats des méthodes différentes, il serait recommandable d'établir une seule méthode standard ; tant qu'on n'adopte pas une pareille méthode, les chiffres obtenus n'ont quelque valeur que si le mode opératoire est connu. Il faut attribuer cette variabilité à deux circonstances :

1º Le quartz n'est pas du tout inattaquable par les solutions alcalines, et la silice précipitée n'entre pas toujours assez rapidement dans les mêmes solutions ;

2º Les feldspaths divers, par exemple l'orthoclase et l'anorthite, ainsi que les micas, sont attaqués par les acides de manières très différentes.

On peut dire alors que l'analyse rationnelle ne vaut rien pour les investigations scientifiques ; mais il faut admettre que cela n'a pas été le principe de cette analyse. On a voulu régulariser les pâtes de faïence afin de pouvoir maintenir une composition constante en changeant les matières premières. Les défauts de l'analyse rationnelle ne peuvent l'empêcher de remplir cette tâche. Il ne faut pas en exiger ce qu'elle ne peut accomplir. Et enfin, elle peut encore donner des résultats très utiles dans l'industrie des produits réfractaires.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA FÉDÉRATION NATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE DE POLOGNE

PAR M. J. ZAWADZKI, PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE VARSOVIE

I. MÉTHODES D'ESSAIS ET NORMES POUR LE CIMENT PORTLAND.

Une Commission spéciale a établi les normes pour le ciment Portland. La décision définitive du Comité de Normalisation pour l'adoption obligatoire de ces normes, sera acquise dans le plus bref délai, aussi nous nous bornons à nommer ces normes principales. Leur définition détaillée sera donnée après la résolution définitive.

Les recherches sur le ciment Portland comportent principalement les essais suivants :

1. Mesure du temps de prise à l'aiguille de Vicat.

2. Essai de déformation à chaud et à froid.

3. Essai de résistance à la traction de ciment pur et de mortier au moyen de l'appareil de Michaelis.

4. Essai de résistance par compression.

5. Finesse de mouture.

6. Poids spécifique avec volumètre Le Chatelier.

7. Analyse chimique selon les prescriptions normales (LUNGE-BERL, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, 1922, v. II, p. 859), ainsi que le calcul du module hydraulique.

Le ciment Portland, dont la définition ne diffère guère de la définition généralement adoptée, doit être conforme aux normes suivantes :

1. Il n'est pas permis d'ajouter plus de 3 % des matières étrangères (gypse) changeant le temps de prise.

2. Temps de prise : le début de la prise, 40 minutes après le mélange avec de l'eau ; la fin de prise, pas plus tard qu'au bout de 10 heures.

3. Déformation : la pâte de ciment ne doit indiquer aucun changement après 28 jours de séjour à l'air, 28 jours de bain d'eau ou 3 heures de bain de vapeur.

4. Résistance à la traction : pâte pure après 7 jours — 30 kg./cm² ; après 28 jours — $A + \frac{240}{A}$ où A signifie la résistance après 7 jours.

Mortier plastique 15 kg./cm² après 7 jours, après 28 jours $B + \frac{60}{B}$ où B signifie la résistance après 7 jours.

Résistance à la compression : mortier plastique après 7 jours 140 kg./cm² ; après 28 jours — 250 kg./cm² (sable normal et la manière de préparer le mortier comme dans LUNGE-BERL, 1922, v. II, p. 904).

5. Finesse de mouture : la plus grande quantité qui peut rester sur le tamis à 900 mailles/cm. = 2 %, à 4.900 mailles/cm. = 20 %.

6. Poids spécifique au moins 3,05.

7. *a)* Perte après la cuisson ne doit dépasser 3 %.

b) Résidu insoluble : ne doit dépasser 1,5 %.

c) Teneur en SO^3 ne doit dépasser 2,5 %.

d) Teneur en MgO ne doit dépasser 3 %.

Module hydraulique $\frac{CaO}{SiO^2 + Fe^2O^3 + Al^2O^3}$ doit se trouver dans les limites 1,70 — 2,20.

II. MÉTHODES D'ESSAIS DES MATIÈRES ARGILEUSES.

A. Méthodes appliquées par le laboratoire chimique du Musée d'Agriculture et de l'Industrie et par l'Institut géologique pour étudier les kaolins et les argiles du pays.

1. Analyse chimique. — On fait l'analyse chimique des argiles selon la méthode de Hillebrand avec les modifications suivantes :

On fait redissoudre les traces d'alumine, d'oxyde de fer et d'acide titanique, que renferme la silice et qui restent après le traitement de la silice par l'acide fluorhydrique, en les fondant avec du bisulfate de potassium. On reprend par l'eau et on ajoute le liquide obtenu au liquide filtré après la séparation de la silice. On dose le titane par la méthode colorimétrique de Weller, dans un essai spécial.

Pour le dosage des alcalis, on emploie la méthode de Lawrence Smith.

Au lieu d'attaquer les argiles par l'acide sulfurique, on emploie l'analyse minéralogique pour déterminer les minéraux contenus dans l'argile et on complète l'analyse chimique de l'argile par l'analyse des fractions obtenues par l'analyse mécanique. On croit pouvoir atteindre, de cette manière, des résultats plus précis que par la méthode d'attaque à l'acide sulfurique, surtout dans le cas d'argiles contenant plusieurs silicates.

2. Poids spécifique.

3. Analyse mécanique. On divise l'argile pure par l'analyse mécanique, en six fractions.

4. Plasticité. — On détermine la proportion d'eau indispensable à l'obtention d'une pâte normale et on classe les argiles selon la quantité d'eau de gâchage. Jusqu'à 20 % la plasticité des argiles est considérée comme insuffisante, dans les limites de 20 à 38 %, on détermine les degrés de plasticité selon la quantité croissante d'eau de gâchage (3 % d'eau pour chaque degré).

5. Essai de retrait linéaire à la dessiccation de l'argile pure : quatre à sept jours à l'air, finalement dans une étuve à la température + 105° C.

6. Essais des produits argileux cuits. — On cuit les matières argileuses communes à une température de 50° au-dessous de la température de ramollissement. La cuisson des argiles pures et du kaolin se fait à 1300°. Après la cuisson on détermine :

a) La couleur.

b) Le retrait à la cuisson. — On considère comme ne convenant pas à l'emploi technique, les argiles communes, indiquant un retrait à la cuisson au-dessous de 8 %.

c) La porosité (on fait bouillir pendant trente minutes dans l'eau, on laisse vingt-quatre heures sous l'eau, on sèche avec du papier à filtrer et on pèse).

d) Poids spécifique de la substance pulvérisée.

7. Essais réfractaires. — Essai approximatif jusqu'à la température 1550°. Essai définitif dans un creuset fait d'une substance Marquart dans le four Deville. On mesure la température par les cônes Seger.

B. Méthodes employées par les usines du pays.

On fait l'analyse chimique selon la méthode HILLEBRAND, les dosages des alcalis par la méthode BERZÉLIUS ou Lawrence SMITH, l'analyse par attaque à l'acide sulfurique par la méthode BERDEL, l'analyse mécanique et les essais de produits cuits comme ci-dessus (lettre A.).

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE ROUMANIE

PAR M. GEORGES CAPSA, PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE BUCAREST

L'ANALYSE RATIONNELLE DES ARGILES.

L'analyse rationnelle est une analyse technique, qui sert à composer et à contrôler les pâtes céramiques.

Elle n'est pas rigoureusement scientifique, parce qu'elle repose sur certaines hypothèses, à savoir que toutes les terres se composent :

1° D'argile pure ou kaolinite (bisilicate d'alumine hydratée) :

$$Al^2O^3 . 2\,SiO^2 . 2\,H^2O$$

2° De feldspath orthose :

$$K^2O .\ Al^2O^3 . 6\,SiO^2$$

3° Eventuellement de carbonate de chaux ou de magnésie :

$$CaO\ CO^2 \qquad MgO\ CO^2$$

4° De sable ou de silice : SiO^2

Or, certains savants, parmi lesquels MM. H. LE CHATELIER et Georges VOGT, ont trouvé que presque toutes les terres, outre ces substances, en contiennent encore d'autres, comme :

1° Des silicates d'alumine hydratée, autres que le bisilicate, comme :

l'allophane $Al^2O^3SiO^2 . 5\,H^2O$

ou des hydrates d'alumine et de silice, comme :

l'halloysite $Al^2\,(OH)^6,\ SiO^2\ H^2O,\ Al^2O^3\ 3SiO^2,\ n\ H^2O$

2° Que le feldspath n'est pas toujours sous la forme théorique d'orthose :

$$K^2\ O.Al^2O^3 6SiO^2$$

mais quelquefois il est remplacé par

l'albite $Na^2OAl^2O^3 .6\ SiO^2$

ou même par l'oligoclase :

$$\left.\begin{matrix} Ca\ O \\ Na^2O \end{matrix}\right\rangle 3(Al^2O^3) .\ 9SiO^2$$

3° Que les argiles contiennent aussi du mica, sous une forme quelconque, habituellement la muscovite $K^2O\ 3Al^2O^3\ 6SiO^2\ 2H^2O$

4° Qu'elles contiennent aussi des impuretés accidentelles, telles que le carbonate de magnésie, l'oxyde et le sulfure de fer, l'acide titanique, le rutile, etc.

A ces observations scientifiques, je me permets d'en ajouter aussi une autre : la technique

de laboratoire employée aujourd'hui pour faire l'analyse rationnelle, manque de précision. Elle est rudimentaire, parce qu'elle repose sur le traitement de l'argile par l'acide sulfurique, et la purification du résidu obtenu, par traitements successifs et *décantation,* avec de l'hydroxyde de soude et de l'acide chlorhydrique.

Cette méthode est peu précise, et je crois qu'outre les critiques scientifiques dont elle a été l'objet, elle a beaucoup contribué à discréditer les résultats obtenus.

Voici donc comment je fais l'analyse rationnelle, depuis plus de vingt ans :

On prend environ 20 gr. de l'argile pulvérisée et passée par le tamis de 900 mailles au cm³, et on la sèche dans une étuve à 105°, pendant une heure. Après refroidissement dans un exsiccateur, on la met dans un petit flacon à bouchon rodé. On pèse avec la balance de précision 3 gr. d'argile, et on les introduit dans une capsule en porcelaine, en quartz, ou mieux en platine, contenant 400-500 cm³, ou dans un flacon conique d'Erlenmeyer, en verre dur, de la même capacité, dans lequel on a mis préalablement 100 cm³ d'eau distillée. On mélange la terre avec l'eau, au moyen d'une baguette en verre ou d'une spatule en platine, qu'on laisse dedans, et l'on porte à l'ébullition, en recouvrant la capsule, si on travaille avec des capsules, avec un couvercle, un verre de montre d'un diamètre d'au moins 3–4 cm. plus grand que celui de la capsule. Après quelques minutes d'ébullition, on enlève la flamme, et avec le jet d'eau d'une pissette à eau froide, on nettoie la partie intérieure du verre de montre, de même que les parois latérales de la capsule ou du flacon, en s'aidant aussi du doigt, et en rejetant les eaux du lavage dans la capsule.

On ajoute ensuite, avec précaution, 50 cm³ d'acide sulfurique concentré, on couvre la capsule, on porte à l'ébullition sur une flamme directe, et l'on maintient la chaleur, jusqu'à concentration de l'acide sulfurique, et l'apparition des vapeurs blanches épaisses. On fait toutes ces opérations sous une hotte à bon tirage, et après l'apparition de ces vapeurs, on enlève la flamme et on laisse refroidir environ cinq minutes.

Puis, en déplaçant un peu le couvercle de la capsule, on la prend avec une pince, et on la met sur un support noyé dans l'eau, de manière que l'eau touche tout le fond de la capsule. Après refroidissement, ce qui dure environ dix minutes, on prend la capsule avec la main, et on la place dans une grande cuve à eau courante, on l'incline doucement, de manière que l'eau pénètre très lentement par le bec de la capsule et par la spatule qui se trouve dedans.

Après avoir rempli la moitié de la capsule, on la met sur la table du laboratoire, on enlève le couvercle, qu'on lave avec de l'eau et le doigt (ou une baguette de verre à bout de caoutchouc), ainsi que les parois latérales en rejetant les eaux du lavage dans la capsule. On ajoute ensuite 10 cm³ d'acide chlorhydrique, en mélangeant avec la spatule, et on laisse reposer quelques minutes pendant que l'on prépare deux papiers à filtrer de la manière suivante :

On prend du papier à filtrer pour analyse quantitative, qui filtre rapidement (Schleicher et Schüll, N° 589 étiquette noire) et l'on plie le filtre en quatre, et sur la face intérieure du dernier pli en recouvrant presque la moitié du filtre avec un papier quelconque, on passe au doigt, sur une largeur d'un cm. environ, une couche mince de suif, tout le long du pli. Après avoir préparé les deux papiers de cette manière, on les met dans des entonnoirs, on les arrange avec le doigt, on les humecte avec de l'eau, et on commence à filtrer, et après le filtrage, on lave trois fois le résidu avec de l'eau chaude. Le graissage du filtre est nécessaire pour empêcher le résidu de pénétrer dans les plis du filtre. Par le traitement avec l'acide sulfurique, les silicates d'alumine se sont dissous sous forme de sulfate d'alumine, en mettant en liberté de la silice soluble. De même, les carbonates de chaux et de magnésie se sont dissous sous forme de sulfates de chaux et de magnésie, pendant que les autres roches ont été partiellement attaquées, comme c'est le cas des sels titaniques, du mica pulvérulent ou des feldspaths : albite et oligoclase.

Le feldspath orthose et le sable contenus dans l'argile restent non attaqués, et pour séparer les parties solubles, on procède de la manière suivante :

On rejette le précipité avec la pissette dans la capsule qui a déjà servi, en tenant incliné l'entonnoir et en nettoyant le mieux possible l'intérieur des filtres. On emploie pour cela environ 50-70 cm³ d'eau pour les deux filtres. On ajoute ensuite dans la capsule, 25 cm³ d'une solution

d'hydroxyde de soude à 15 %, on la recouvre et on chauffe la capsule sur une flamme directe, en remuant tout d'abord le liquide avec une spatule tenue de la main droite, pendant qu'avec la gauche on enlève le couvercle avec une pince. Arrivé à l'ébullition, on cesse de remuer et on repose le couvercle, car il n'y a plus dedans d'éclaboussures, et l'on maintient l'ébullition pendant deux, trois minutes. On enlève la flamme, on prend le couvercle avec une pince, ou même avec la main, on le nettoie avec la pissette, en rejetant les eaux de lavage dans la capsule, on filtre à travers les mêmes filtres qui ont servi précédemment, et après filtrage, on lave trois fois le précipité à l'eau chaude. On rejette avec la pissette le précipité dans la capsule, et on le traite avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique. On met le couvercle, et l'on porte la capsule sur une flamme directe jusqu'à l'ébullition, en prenant les mêmes précautions et en opérant exactement comme la première fois.

Après filtrage, on lave le précipité trois fois à l'eau chaude, on le rejette dans la capsule avec de l'eau froide, et de la même manière on traite de nouveau une fois à l'hydroxyde de soude, puis avec de l'acide chlorhydrique, en lavant la dernière fois le précipité avec de l'eau chaude jusqu'à la disparition de la réaction de l'acide chlorhydrique.

Ensuite, on détache les filtres des entonnoirs, en les prenant avec les doigts du côté où le papier est double, et on calcine les précipités dans un creuset en platine pesé. Après calcination sur un bon chalumeau, on laisse refroidir le creuset dans un exsiccateur, et l'on pèse.

Le résidu se compose des parties insolubles de l'argile : les feldspaths et mica grossiers, le sable ou la silice et une partie des sels titaniques.

Cette méthode de faire l'analyse rationnelle par filtrage, au lieu de décantation, a l'avantage de donner des résultats très exacts.

Les analyses faites sur le même échantillon ont montré une différence de tout au plus 0,2 % tandis que par les méthodes par décantation, les différences vont jusqu'à 2 %. En même temps, cette méthode est plus rapide que les méthodes par décantation, où il faut laisser reposer quelque temps les liquides.

Une analyse rationnelle dure, par cette méthode, depuis le moment où l'on commence à peser l'argile, jusqu'à la calcination du résidu, d'une heure et demie à trois heures tout au plus, surtout pour les argiles plastiques qui contiennent des substances organiques, comme du charbon, etc., qui retardent le filtrage.

Détermination des feldspaths, du mica grossier, du sable et des restes titaniques.

Le résidu est humecté avec quelques gouttes d'eau, ensuite avec quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on remplit les trois quarts du creuset avec de l'acide fluorhydrique pur, environ 15-20 cm³, jusqu'à la complète dissolution.

Le creuset est porté ensuite soit au bain-marie, soit sur une toile métallique à l'amiante, chauffée par une petite flamme qui ne frappe qu'à côté du creuset.

Après évaporation complète, on chauffe le creuset au rouge sombre, sur une petite flamme mobile, pour chasser tout l'acide sulfurique en excès et, après refroidissement, on met le creuset dans un verre de laboratoire d'environ 300 cm³ de contenu, on ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique et 100 cm³ d'eau, on fait bouillir, on enlève après lavage le creuset, et s'il reste quelque chose non dissous, on filtre, on lave, on incinère et on traite de nouveau à l'acide fluorhydrique, comme plus haut, et la seconde dissolution qui doit être parfaitement limpide, est ajoutée à la première.

On détermine dans le liquide l'oxyde d'alumine, par précipitation avec de l'ammoniaque diluée en très faible excès, et après avoir filtré et lavé le précipité à l'eau chaude, on calcine et on pèse l'alumine sous forme de $Al^2 O^3$.

Multipliant cette quantité par le rapport de l'alumine au feldspath orthose, c'est-à-dire par 5,41, on a le feldspath contenu, et en retranchant cette quantité du résidu total obtenu, on a la quantité de silice libre ou de sable. Multipliant ces résultats par $\frac{100}{3}$, car on a pris 3 grammes d'argile, on a les quantités contenues dans 100 parties d'argile, et la différence

jusqu'à 100, représentant les parties solubles, calculées comme argile pure ou kaolinite. Quant aux sels titaniques, il n'en reste plus dans le résidu, car par deux traitements à l'acide sulfurique, ils sont passés presque complètement en solution.

Essai de détermination des matières solubles dans l'acide sulfurique, autres que l'argile.

Détermination de l'allophane : ($Al^2 O^3 SiO^2, 5H^2O$).

Georges Vogt, en utilisant les études de M. Le Chatelier, qui dit que l'allophane perd son eau de cristallisation à 120°, a démontré sa présence dans certaines terres ; donc en multipliant par 2,81, la quantité d'eau perdue par une argile à 120°, on a l'allophane contenue.

Détermination du carbonate de chaux dans une argile. Se fait avec l'appareil de Bauer-Cramer, sur une quantité donnée par le tableau annexé à l'appareil, quantité qui dépend de la température et de la pression barométrique. Elle consiste en la détermination du volume d'acide carbonique dégagé dans l'appareil, par le traitement de la substance par une solution d'acide chlorhydrique. L'appareil est gradué de manière à donner directement la quantité de carbonate de chaux contenue dans l'échantillon sans avoir besoin de faire aucun calcul. Cette méthode ne donne pas aussi la teneur en magnésie de l'argile, et s'il y a de la magnésie, on observe vers la fin de l'opération un dégagement plus lent d'acide carbonique. On dose donc, avec cet appareil, tout l'acide carbonique dégagé, calculé comme carbonate de chaux, ce qui est une erreur pour les terres qui contiennent de la magnésie.

Détermination de l'halloysite : $Al^2(OH)^6$, $SiO^2 H^2 O$, $Al^2O^3 3 SiO^2$, n H^2O. Ne peut se faire d'aucune manière dans les argiles, parce que son eau de cristallisation est variable.

Détermination des sels titaniques. Peut se faire d'après une méthode que je donnerai avec l'analyse chimique des argiles.

Roches alcalines en partie solubles dans l'acide sulfurique. Mica pulvérulent et feldspaths : albite et oligoclase.

Ont été reconnues par Georges Vogt comme attaquables en poudre impalpable par l'acide sulfurique.

Il n'y a pas moyen de les doser directement dans une argile, mais on peut parvenir à constater leur présence de la manière suivante : on fait une analyse quantitative complète du résidu obtenu par le traitement à l'acide sulfurique, c'est-à-dire qu'on détermine la silice par traitement avec l'acide fluorhydrique, et après évaporation et calcination, la différence nous donne la quantité totale de silice contenue dans le résidu. On verse ensuite, dans le creuset qui contient le résidu sous forme d'oxydes, quelques gouttes d'acide sulfurique et aussi quelques gouttes d'acide fluorhydrique, et après évaporation et faible calcination, on a les résidus sous forme de sulfates. On les dissout dans l'eau acidulée avec un peu d'acide chlorhydrique et l'on dose l'alumine + fer et dans le filtrat, éventuellement la chaux et les alcalis, qu'on calcule comme sulfate de $K^2 O$. En retranchant ces chiffres, de l'analyse chimique totale de l'argile, on a par différence la composition exacte des parties enlevées par le traitement à l'acide sulfurique et la présence de la chaux ou des alcalis indique que l'argile a contenu aussi du carbonate de chaux et une des roches alcalines désignée plus haut, mais sans pouvoir la déterminer d'une manière précise.

Exemple pratique. Dans Seger (Seger's gesammelte Schriften) éd. 1896, page 44, on trouve, sous le n° 1, l'analyse du kaolin de Ledetz :

	(1)	(2)	(3)	
SiO^2	49,16	9,05	40,11	
Al^2O^3	36,73	1,70	35,03	
Fe^2O^3	0,81	—	0,81	= 35,84
CaO	—	—	—	
MgO	0,18	—	0,18	
K^2O	0,18	0,99	0,19	
H^2O	12,41			
	100,47			

et l'analyse rationnelle : 86,27 argile pure (kaolinite)
8,65 feldspath orthose
5,08 sable, silice.

La première colonne (1) donne la composition centésimale du kaolin.

La deuxième colonne (2), l'analyse complète du résidu, après traitement de l'argile avec l'acide sulfurique.

La troisième colonne (3), l'analyse chimique de la partie dissoute dans l'acide sulfurique, en déduisant la colonne (2) de (1).

Or, dans l'analyse chimique de la partie dissoute, il y a 0,18 Mg O, qui ne peut être contenue que sous forme de $MgO\ CO^2$, donc 0,18 Mg O + 0,19 CO^2 = 0,38 $MgO\ CO^2$, et la partie dissoute a pour composition :

$Si\ O^2$	40,11	
$Al^2\ O^3 + Fe^2\ O^3$	35,84	
$Mg\ O\ \ CO^2$	0,38	(4)
$K^2\ O$	0,19	
$H^2O\ (H^2O - CO^2)$	12,21	

Or, l'analyse rationnelle nous indique que le kaolin contient :

86,27 kaolinite (argile pure) (K)
8,65 feldspath (orthose) (F)
5,08 sables (silice) quartz (Q)
100,00

et déduisant la quantité de $MgO\ CO^2$ trouvée dans la partie soluble, nous avons :

86,27 K — 0,38 $MgO\ CO^2$ = 85,89 K
0,38 $Mg\ O\ CO^2$
8,65 F
5,08 Q

Les 85,89 K de l'analyse rationnelle, contiennent :

si 259 K contiennent 120 $Si\ O^2$
85,89 — x = 39,79 $Si\ O^2$

Or, d'après (4), la silice dissoute est 40,11, et d'après l'analyse rationnelle la silice trouvée est de 39,79, donc au traitement avec l'acide sulfurique, il y a aussi une autre roche, sauf l'argile pure, qui s'est dissoute, c'est-à-dire la différence 40,11 — 39,79 = 0,32 $Si\ O^2$.

On trouve de même pour les autres substances :

$$40{,}11 - 39{,}79 = 0{,}32\ Si\ O^2$$
$$35{,}84 - 34{,}15 = 1{,}69\ Al^2\ O^3$$
$$12{,}21 - 11{,}94 = 0{,}27\ H^2\ O$$

Les roches étrangères, dissoutes et non dissoutes par le taitement à l'acide sulfurique et sauf la kaolinite, sont donc :

$$0{,}32 + 9{,}05 = 9{,}37\ Si\ O^2$$
$$1{,}69 + 1{,}70 = 3{,}30\ Al^2\ O^3$$
$$0{,}19 + 0{,}99 = 1{,}18\ K^2\ O$$
$$0{,}27 + 0{,}00 = 0{,}27\ H^2\ O$$

et on obtient leurs formules en divisant avec leur poids moléculaire :

$$9{,}37 : 60 = 0{,}1562\ Si\ O^2$$
$$3{,}30 : 103 = 0{,}0321\ Al^2\ O^3$$
$$1{,}18 : 94 = 0{,}0125\ K^2\ O$$
$$0{,}27 : 18 = 0{,}0150\ H^2\ O$$

14,12

Les roches étrangères, sauf la kaolinite, contenues dans le kaolin mentionné plus haut ont pour formule :

$$0{,}0125\ K^2O,\ 0{,}0321\ Al^2\ 0^3,\ 0{,}1562\ Si\ O^2,\ 0{,}0150\ H^2\ O.$$

En multipliant avec 8, pour que les fondants K^2O aient comme coefficient 1, on a :

$$1\ K^2O,\ \ 2{,}568\ Al^2O^3,\ \ 12{,}5\ SiO^2,\ \ 1{,}2\ H^2O\ (5)$$

comme formule des roches étrangères, mélangées à la kaolinite, dans le kaolin analysé.

Or, cette formule peut s'écrire :

$0{,}5\ K^2O,\ 1{,}5\ Al^2O^3,\ 3\ SiO^2,\ 1,\ H^2O$	$= 0{,}5\ (K^2O,\ 3Al^203,\ 6SiO^2,\ 2H^2O)$
	= 0,5 mica muscovite
$0{,}5\ K^2O,\ 0{,}5\ Al^2O^3,\ 3\ SiO^2$	$= 0{,}5\ (K^2O,\ Al^2O^3,\ 6SiO^2)$
	= 0,5 feldspath orthose
$0{,}5\ Al^2O^3,\ 1\ SiO^2$	$= 0{,}5\ (Al^2O^3,\ 2SiO^2)$
	= 0,5 schiste
$5{,}5\ SiO^2$	= 5,5 sable
$1,\ K^2O,\ 2{,}5\ Al^2O^3,\ 12{,}5\ SiO^2,\ 1,\ H^2O$	

Donc la formule des roches solubles et insolubles, mélangées à la kaolinite, dans le kaolin de Ledetz, est :

0,5 mica muscovite	(799)	399,5
0,5 feldspath orthose	(557)	278,5
0,5 schiste	(223)	111,5
5,5 sable	(60)	330,0
		1119,50

Pour établir le poids de ces roches, on observe en tenant compte des poids moléculaires :

1119,50	399,5	
14,12	x	= 5,05 mica muscovite

et de même pour les autres roches, on trouve :

3,51 feldspath orthose
1,41 schiste
4,16 sable

14,12

Démonstration des résultats obtenus.

Les argiles peuvent donc contenir les roches suivantes :

$Al^2O^3,\ 2SiO^2,\ 2H^2O$	Argile pure.
$CaO\ CO^2,\ MgO\ CO^2$	Carb. de chaux ou de magn.
CaO / Na^2O < $2\ (Al^2O^3)\ 9SiO^2$	Oligoclase.
$Al^2O^3\ SiO^2\ 5H^2O$	Allophane.
$Al^2(OH)^6,\ SiO^2,\ H^2O,\ Al^2O^3\ 3SiO^2,\ nH^2O$	Halloysite.
$K^2O,\ 3Al^2O^3,\ 6SiO^2,\ 2H^2O$	Mica, muscovite.
$K^2O,\ Al^2O^3,\ 6SiO^2$	Feldspath orthose.
$Al^2O^3\ 2SiO^2$	Schiste.
SiO^2	Sable ou silice libre.

On détermine l'argile pure par un traitement à l'acide sulfurique ; le carbonate de chaux et l'allophane, s'ils sont présents, passent complètement aussi dans la solution. Les autres roches étrangères restent non dissoutes ou en partie dissoutes, et on peut établir leur formule exacte et complète, de la manière établie plus haut (5).

On détermine le carbonate de chaux soit par la méthode volumétrique exposée, soit par le traitement d'un gramme d'argile avec une solution de 50 cm³ de HCl à 5 %, filtration et détermination, dans le filtrat, de la chaux et éventuellement de la magnésie.

On déduit cette quantité de la quantité totale dissoute dans l'acide sulfurique, et présumée être de l'argile pure.

Si l'argile contient de l'oligoclase, comme cette roche est en partie soluble dans l'acide sulfurique, on doit la calculer d'après la quantité totale de CaO trouvée dans les impuretés (3), après déduction du CaO trouvé directement comme $CaO.CO^2$.

Une erreur n'est pas possible, parce que, tandis que le $Ca\,O.CO^2$ est soluble à froid dans HCl dilué, le CaO de l'oligoclase est retrouvé dans la formule (5) des impuretés totales.

L'allophane se détermine par la perte de son eau de cristallisation à 120°. Si l'argile contient du mica, on trouve dans la formule des impuretés (5), l'eau de cristallisation du mica, et on peut donc la déterminer. Ce qui reste de K^2O dans la formule des impuretés, après déduction du mica, ne peut être que du feldspath orthose, dont on peut établir exactement la proportion.

Enfin, il ne reste dans la formule des impuretés non calculées, que les roches composées de Al^2O^3 et de SiO^2. S'il reste du Al^2O^3, on le calcule comme schiste : $Al^2O^3\ 2Si\ O^2$, qui est une roche très répandue et qui se trouve dans la plupart des terres. Le reste nous donne le sable ou la silice libre SiO^2.

Chaque élément minéralogique constitutif d'une argile est déterminé par une condition et détermination spéciale, en général gravimétrique, qui est propre seulement à l'élément considéré. On connaît donc la somme totale des roches étrangères et on déduit au fur et à mesure, et dans l'ordre exposé plus haut, les roches déterminées.

Je prétends que la méthode est absolue, parce que la détermination des différentes roches se fait sur des bases qui ne sont pas semblables l'une à l'autre tout à la fois.

Comme je n'ai eu qu'un échantillon d'halloysite dans ma pratique, je ne connais pas suffisamment les particularités de cette roche, pour pouvoir donner une méthode de détermination. Je prie, à cette occasion, mes collègues de m'envoyer quelques échantillons pour les étudier et donner aussi une méthode de détermination.

Conclusions scientifiques. — Le kaolin de Ledetz contient :

Argile pure ou kaolinite	85,89
Carbonate de magnésie	0,38
Mica muscovite	5,04
Feldspath orthose	3,51
Schiste	1,41
Sable	4,16

qui diffère essentiellement de l'analyse donnée par Seger :

Argile pure	86,27
Feldspath	8,65
Sable	5,08

Donc pour avoir l'analyse complète et exacte d'une argile, il faut tenir compte aussi de l'analyse chimique du résidu obtenu par le traitement à l'acide sulfurique et en groupant d'une manière convenable les résultats obtenus, on peut avoir une analyse rationnelle plus exacte.

Conclusions pratiques. — L'analyse rationnelle, quoique basée sur des hypothèses, est d'une grande utilité pratique parce qu'elle nous donne le moyen de faire une analyse rapide des argiles et surtout de contrôler les pâtes destinées à la fabrication.

Elle doit être rapide, parce qu'elle doit être faite immédiatement après la composition de la pâte et avant son pressage par les filtres-presses, pour pouvoir contrôler et corriger sa composition.

L'erreur faite par la supposition que les roches étrangères sont sous forme de feldspath et de sable, n'a pas d'importance pour les pâtes courantes, parce que l'analyse rationnelle nous donne surtout la proportion entre les matières plastiques et les dégraissants, qui jouent un grand rôle sur la manière dont se comportent les pâtes envers l'émail, donc la sûreté de la fabrication.

J'ai fabriqué pendant quinze années de la faïence, contrôlant toujours la pâte d'après la méthode citée plus haut et sur 600 wagons de marchandises fabriquées, j'ai eu moins de 2 wagons de déchets, avec des tressaillures, y compris les défauts de cuisson.

Je propose donc cette méthode et surtout sa technique de laboratoire parce qu'elle est la plus rapide et surtout la plus exacte de toutes les méthodes connues comme méthodes standard pour l'analyse rationnelle des argiles.

Je recommande aussi chaleureusement le contrôle des pâtes fines, à l'aide de l'analyse rationnelle, pour le grand bien de ceux qui l'adopteront.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA SOCIÉTÉ CÉRAMIQUE TCHÉCOSLOVAQUE

Par M. BARTA, Président de la Société Céramique Tchécoslovaque

I. — L'INTRODUCTION DU KAOLIN DE SEDLICE COMME STANDARD

A la dernière conférence de Copenhague, la Société Céramique Tchécoslovaque proposa d'établir le kaolin de Sedlice — près Karlovy Vary (Carlsbad) — comme étalon. Cette proposition ayant été acceptée on confia à notre Société le soin d'expédier les échantillons officiels.

La Société Céramique Tchécoslovaque a organisé cela de la manière suivante :

1° Une sous-commission spéciale a été établie dans notre Commission de normalisation ayant son siège à Karlovy Vary. Une quantité de 100 quintaux de kaolin normal y a été déposée et la sous-commission prélèvera des spécimens normaux sur ce dépôt. Ainsi la stabilité de la qualité se trouve encore plus assurée ;

2° Quand quelqu'un demande des échantillons de kaolin standard de Sedlice à notre Société, notre sous-commission se rend dans le dépôt, y choisit elle-même les échantillons et les expédie ;

3° Le secrétariat central de la Société Céramique Tchécoslovaque envoie un avis au demandeur, et cet avis a la valeur d'un certificat officiel ;

4° Nous envoyons gratuitement dans chaque pays une certaine quantité de kaolin standard destiné aux travaux scientifiques et au dépôt normal, et ce n'est que sur la demande de quantités plus importantes que la Société fait payer ses envois ;

5° Jusqu'à présent les pays suivants ont demandé et reçu des échantillons : Pologne, Allemagne, Japon ;

6° Ayant l'intention d'introduire des étalons céramiques outre les étalons désignés ci-dessus, la Société Céramique Tchécoslovaque fait la proposition suivante :

Le secrétaire de la section céramique de la conférence de Bucarest devra procurer aux délégués des divers pays les propositions concernant les étalons des matières premières. Dans la prochaine conférence il proposera de nouveaux étalons.

Si le secrétariat ne pouvait se charger de ce travail, la Société Céramique Tchécoslovaque est disposée à le prendre à sa charge.

II. — L'ANALYSE RATIONNELLE DES ARGILES ET MATIÈRES CÉRAMIQUES

La Société Céramique Tchécoslovaque propose de faire examiner par le Comité International la méthode d'analyse de MM. O. Kallauner et J. Matejka, et, en cas de résultats favorables, de l'introduire comme méthode normale d'analyse.

Description de la méthode de MM. O. KALLAUNER et J. MATEJKA.

On fait dessécher environ 20 grammes de l'échantillon à la température de 110-120° C. jusqu'à poids constant. On prend 5 grammes de l'échantillon ainsi desséché. On les met dans un gobelet de verre en y ajoutant 50 cm³ d'eau et on fait le mélange jusqu'à ce qu'on obtienne une suspension homogène à laquelle on ajoute, en remuant toujours, 50 cm³ d'acide chlorhydrique. On laisse l'acide en contact avec l'échantillon pendant un quart d'heure, en remuant bien toutes les cinq minutes le contenu du gobelet de verre avec une baguette de verre. Après un quart d'heure, on sépare l'acide par filtration, on lave le reste à l'eau ; on le fait de nouveau sécher à la température de 110-120°C. jusqu'à poids constant. On calcule, par la diminution du poids, *la quantité des parties se dissolvant facilement dans l'acide chlorhydrique* (v %).

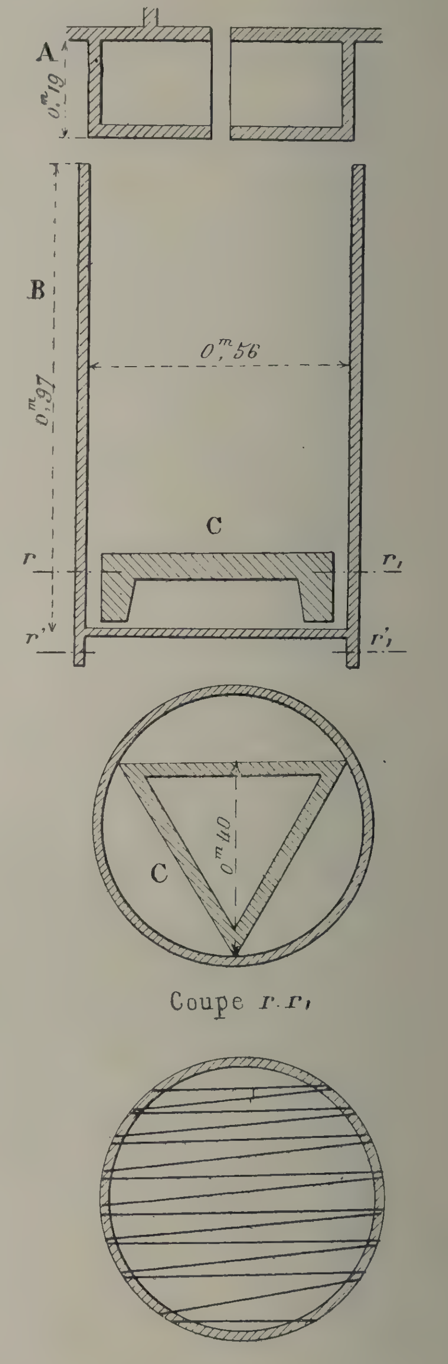
On prélève environ 1 gramme de cette dernière partie séchée qu'on met dans un creuset de platine, on calcine pendant trente minutes sur un bec Méker ou dans un four électrique (à la température de 950-1000°C.). En pesant de nouveau le creuset refroidi dans un dessiccateur, on obtient, par le calcul, *la diminution de poids de cette partie* (2 %).

On met 2 grammes de cet échantillon desséché dans une coupelle plate à évaporer (diamètre 4 centimètres, hauteur 1 centimètre). On étend une couche d'épaisseur égale de la matière sur le fond de la coupelle à évaporer, on place celle-ci dans le four électrique sur un trépied en porcelaine de façon qu'elle ne soit nulle part en contact avec les parois du four. Au-dessus de cette couche on place la partie soudée du pyromètre électrique de LE CHATELIER à une distance d'environ 2 millimètres ; on règle l'élévation de la température par ce pyromètre jusqu'à ce qu'elle ait atteint au bout d'une heure 650-700°C. Cette température atteinte, on laisse encore une heure la coupelle dans le four puis on la sort et refroidit dans un dessiccateur, on détermine la diminution du poids (Z %). On transmet ensuite le contenu de la coupelle à évaporer dans un ballon de verre en y ajoutant 150 cm³ d'acide chlorhydrique (D L. 1.) Après avoir introduit dans le goulot du ballon un petit entonnoir en verre, on plonge le ballon dans un bain-marie. On laisse le ballon dans cette position dans le bain-marie pendant trois heures en agitant avec soin tous les quarts d'heure le contenu du ballon, afin qu'aucune quantité notable de parties compactes ne s'attache au verre au-dessus du liquide. Ceci fait, on sépare par filtration la partie insoluble et on la lave avec de l'eau chaude sur le filtre. On recueille le filtrat dans un vase jaugé de 250 cm³ qu'on remplit d'eau jusqu'au point de repère après le refroidissement. Après avoir bien mélangé le contenu, on prélève à l'aide d'une pipette 100 cm³ du liquide et on l'évapore à siccité sur le bain-marie dans une capsule à évaporer. On humecte le résidu avec 2 cm³ d'acide chlorhydrique, cinq minutes après on l'étend avec de l'eau et on le chauffe pendant cinq minutes sur le bain-marie et on filtre ensuite la dissolution. Dans le filtrat, on détermine les oxydes d'aluminium et de fer en les précipitant par l'ammoniaque sous forme d'hydroxydes. On filtre et on lave ceux-ci et en les calcinant dans le four électrique, on obtient des oxydes qu'on pèse (vs %).

Dans les autres 100 cm³ de liquide prélevés par la pipette, on détermine le fer comme oxyde ferrique (vz %) par le titrage.

On verse la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique sur un papier noir, on incinère le filtre et on calcine légèrement les cendres dans un creuset en platine, où l'on met ensuite la matière vidée sur le papier noir. On ajoute dans le creuset environ 1 cm³ d'eau, puis 5 cm³ d'acide fluorhydrique concentré et un quart d'heure plus tard on y verse avec précaution 1 cm³ d'acide sulfurique (D=1,4). Il faut laisser reposer le contenu assez longtemps à une température normale en le remuant de temps en temps à l'aide d'un fil de platine. Ensuite on chasse l'hydrogène fluoré sur le bain-marie. Si tout n'est pas décomposé, on ajoute de nouveau de l'acide fluorhydrique et on répète le procédé. On place ensuite le creuset sur un bain de sable et on le chauffe jusqu'à apparition d'épaisses vapeurs blanches. Après refroidissement du creuset, on dissout son contenu par l'acide sulfurique à 5 % et on précipite habituellement de la dissolution obtenue des sesquioxydes par l'ammoniaque ; après les avoir filtrés et lavés, on les calcine et on pèse (vs %).

Si l'échantillon contient une quantité considérable de mica, il est nécessaire d'y déterminer les alcalis, d'une part dans le filtrat des sesquioxydes éliminés (va), d'autre part dans l'échantillon primaire séché (vA).



Coupe r.r₁

Coupe r'.r'₁

Toutes les valeurs des déterminations analytiques particulières sont en % de l'échantillon séché à 110-120°C. (vz).

On peut calculer d'après l'analyse la quantité de composants particuliers de l'échantillon comme suit :

Si la quantité de mica n'est pas assez évidente, il s'y trouve alors :

Kaolinite : 2.533 (s-vz). On peut aussi estimer approximativement le contenu en Kaolinite d'après la valeur 7.168 z. Si l'eau de l'échantillon est liée à la Kaolinite exclusivement, alors Z-z doit se rapprocher de 0.
Spath : 5.47 vs.
Silex : on calcule la différence jusqu'à 100.

S'il y a du mica en quantité évidente, il s'y trouve :

Kaolinite : 2.533 (vs-vz) — 8.25 v.
Spath : 8.88 (vA-va-) 2.73 v.
Mica : 8.49 vu — 4.237 (vA-va) — 391 v s.
Silex : la différence en est calculée jusqu'à 100.

En outre des composants principaux nommés ci-dessus, il faut naturellement prendre aussi en considération la partie d'oxyde ferrique facilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Nous rencontrons souvent dans les matières céramiques une certaine quantité de carbonates (carbonate de chaux, carbonate de magnésium). Ces parties passent dans celles qui sont facilement solubles dans l'acide chlorhydrique.

La calcination à 600-700°C. se fait dans un four construit par MM. O. Kallauner et J. Matejka. Nous en publions ci-contre un dessin coté.

Le couvercle A est en porcelaine et concave. La cavité est remplie de charpie d'amiante. a = ouverture pour y introduire le pyromètre. Le creuset B est pourvu sur le pourtour d'une résistance de 36 circuits en fil de nichrome. La fixation supérieure du fil se trouve à 7,8 cm. du fond. Sous le fond se trouve de même une résistance de fil de nichrome (voir coupe r'-r). L'intérieur du creuset contient un trépied en porcelaine d'une hauteur de 1,8 cm. (1)

(1) Pour les détails, voir «Compte rendu de la Fédération Tchécoslovaque»; pour les recherches et examens de matières d'importance technique, l'article de M J. Matejka « Les fours des laboratoires avec conduite en nichrome ».

COMMISSION DE BROMATOLOGIE

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU CONSIGLIO NAZIONALE DI CHIMICA

Par M. E. PATERNÒ

Sénateur du Royaume d'Italie

C'est la troisième fois que je présente à l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée,* un rapport relatif à l'emploi des produits chimiques pour la conservation des aliments.

Or, comme cette question a donné lieu à de nombreuses discussions, qu'il s'est nettement dessiné deux tendances, et que ce différend a même intéressé la presse politique, en particulier en Angleterre, il est nécessaire, pour éviter des digressions inutiles et des critiques erronées, de replacer le problème sur ses bases réelles.

Comme bon nombre des aliments essentiels sont périssables, et comme il n'est pas possible de les avoir constamment à l'état frais, prêts à être consommés, il est de nécessité absolue de pouvoir les conserver. Parmi les procédés de conservation, outre les procédés très anciens du salage et de la fumure, on a, grâce au progrès des sciences, mis en pratique beaucoup d'autres procédés, et l'on s'est ingénié, avec une remarquable obstination, à proscrire l'emploi de faibles quantités de produits chimiques inoffensifs, les inconvénients attribuables à ces derniers étant plus imaginaires que réels.

Personne n'a jamais désiré qu'on laisse une latitude absolue à l'emploi d'agents de conservation de cette catégorie ; au contraire, ce que l'on demande, c'est : 1° que le nombre des produits dont l'emploi est autorisé soit limité au minimum possible ; 2° que le choix soit fait parmi les substances dont l'emploi est déjà adopté et qui ont été, à la suite de leur application prolongée, reconnues inoffensives ; 3° que la proportion dans laquelle on les emploie soit fixée à une limite maximum qui ne pourra être dépassée ; 4° que l'on n'emploie que des substances faciles à déceler qualitativement et à déterminer quantitativement.

Pour ce qui est de la toxicité de l'acide borique, j'espérais qu'après le rapport présenté à la Conférence de Cambridge, en 1923, les chimistes qui s'occupent de cette question auraient rejeté l'assertion d'après laquelle l'acide borique, employé en faibles proportions, serait nuisible, à la suite d'un emploi prolongé. Je ne crois pas que personne puisse mettre en doute, pour des buts de polémique, la vérité des faits que j'ai indiqués, ni les données analytiques que j'ai présentées. Quant à l'affirmation singulière, que l'acide borique, dans le lait, élimine les sels de calcium et modifie la composition de cet aliment, en le rendant moins propice à la nutrition, elle a tout à fait l'apparence d'un argument sensationnel, mais qui n'est pas solidement établi.

D'autre part, on a émis l'opinion que l'acide borique (comme, du reste, les autres agents de conservation), pourrait influer sur l'action des vitamines et la paralyser ; or, on a, en ces dernières années, attribué à ces vitamines une action prépondérante dans l'alimentation humaine. Ceci rendait nécessaires des recherches spéciales, dont s'est chargé le professeur Clementi, adjoint à la chaire de physiologie de l'Université Royale de Rome.

En attendant qu'il publie le résultat de ses recherches, dès qu'il aura rassemblé les données nécessaires, je crois devoir en donner ici un bref abrégé, qui, je le pense, dissipera les derniers doutes.

Les expériences décrites ici ont eu pour objet de rechercher si l'acide borique que l'on emploie comme antiseptique dans les aliments, provoque la destruction des vitamines présentes dans ces derniers, quand il vient en contact avec eux à la température ordinaire ou à la température de l'ébullition. Les recherches ont porté sur les vitamines antineuritiques (vitamines A) et sur les vitamines anti-béribériques (vitamines B) ; quant aux recherches sur les vitamines antiscorbutiques (vitamines C), elles n'ont pas encore abouti à des conclusions certaines, l'identification de ces vitamines dans le syndrome scorbutique, quand on désire arriver à des conclusions certaines, exigeant une grande circonspection et beaucoup de réserves. Pour établir la destruction de la vitamine B, nous nous sommes servi de la méthode biologique usuelle, consistant à nourrir des pigeons avec du riz poli, puis à étudier les syndromes que présentent ces animaux. Pour la recherche des vitamines A, nous nous sommes servi de l'essai biologique sur des rats blancs en voie de développement, essai consistant à les nourrir au moyen d'un régime privé de vitamines, et à déterminer l'accroissement du poids du corps, ou son arrêt.

A un pigeon nourri au moyen de blé bouilli, on a fait prendre pendant un mois 1/10 gr. d'acide borique par jour, par la voie buccale ; le poids du corps, qui était au début de 470 gr., est resté aux environs de cette valeur, et, après un mois, il était de 460 gr.

Cette expérience démontre qu'à cette dose (0 gr. 2 par kgr.), l'acide borique n'est pas toxique pour le pigeon.

Pendant un mois et demi, on a alimenté deux pigeons avec du blé bouilli pendant une demi-heure dans une solution d'acide borique à 5 0/00. Le premier pigeon, qui pesait 480 gr. le 10 Mars, en pesait 420 le 23 Avril.

Le second, qui pesait 460 gr. le 12 Mars, en pesait 430 le 23 Avril. Ni l'un ni l'autre ne présenta donc de diminution progressive du poids du corps, ni aucun des symptômes caractéristiques de l'avitaminose, tels que le vomissement et la polyneurite ; on peut donc affirmer d'après cela que l'acide borique, dans ces conditions, n'avait pas détruit les vitamines antineuritiques existant dans le blé.

On fit d'autres expériences consistant à faire prendre aux pigeons, soumis précédemment à un régime dépourvu de vitamines, de la levure de bière bouillie dans une solution d'acide borique à 10 0/00.

L'un de ces pigeons (pigeon nº 4) fut nourri avec du riz poli, à partir du 19 Janvier ; à cette date, il pesait 485 gr. ; le 4 Février, son poids était déjà tombé à 460 gr. ; le 19 Février, après un mois d'alimentation au riz, le poids du corps était de 240 gr. ; l'animal présentait, outre les vomissements, un manque de vitalité et des troubles évidents de la locomotion. On commença par lui faire prendre 0gr. 1 puis 0 gr. 2 de levure de bière, bouillie dans 10 cm^3 d'acide borique à 10 0/00, outre le riz poli. Pendant un mois, c'est-à-dire jusqu'au 19 Mars, le pigeon a conservé ce poids, sans aucun changement, et n'a présenté aucun symptôme de polyneurite. Cette expérience démontre nettement que les vitamines antineuritiques n'avaient pas été détruites par l'action de l'acide borique à la température de 100ºC., durée de quelques minutes.

Un autre pigeon (pigeon nº 5), pesant 490 gr., fut soumis au régime du riz le 19 Janvier ; le 19 Février, c'est-à-dire au bout d'un mois, le poids du corps était tombé à 220 gr., et l'on notait un syndrome polyneuritique représenté par l'opostotonus, l'impossibilité de la station droite et de la locomotion. On se mit alors à lui faire prendre 1/10 gr. de levure de bière bouillie dans 10 cm^3 d'eau et de 1/10 gr. d'acide borique. L'opostotonus disparut, les symptômes polyneuritiques disparurent entièrement, et le 7 Mars le poids du corps était de 230 gr. et les symptômes polyneuritiques n'avaient pas reparu.

Cette expérience démontre que l'addition d'acide borique à la levure, à la température ordinaire, ne détruit pas les vitamines.

Un autre pigeon (pigeon n° 6) qui se trouvait dans la période de croissance, et qui pesait 260 gr., fut soumis au régime de l'alimentation au riz ; le 9 Mars, le poids du corps était de 215 gr. et les phénomènes polyneuritiques représentés par la perte de l'équilibre et le pleitotomes étaient intenses. On commença à lui faire prendre 2/10 gr. de levure de bière bouillie dans 10 cm^3 d'acide borique à 10 0/00 par jour. Les troubles polyneuritiques disparurent progressivement, et le 24 Mars, l'animal présentait un aspect de vitalité parfaite. Cette expérience démontre également que les vitamines antineuritiques n'ont pas été détruites par l'ébullition durée quelques minutes, en solution d'acide borique à 10 0/00.

Les résultats de ces expériences sont les suivants :

1° L'ébullition avec une solution à 10 0/00 d'acide borique, à laquelle on soumet le blé, même pendant une demi-heure, ne prive pas ce dernier de son pouvoir vitaminique antineuritique ;

2° L'acide borique en solution à 10 0/00 laissé en contact soit à la température ordinaire pour beaucoup de jours, soit à la température de 100°C. pendant deux ou trois minutes, avec de la levure de bière, ne prive pas cette dernière de son pouvoir vitaminique antineuritique, mais si la température de 100°C. dure pendant quinze minutes environ, le pouvoir vitaminique antineuritique est partiellement ou complètement détruit.

On peut donc en conclure que l'acide borique à 5 0/00, mis en contact même à la température de 100°C., avec des substances alimentaires contenant des vitamines antibéribériques, ne les détruit pas, et que, administré aux pigeons à la dose d'un demi-dixième à un dixième de gramme par kgr., il n'est pas toxique.

*
* *

L'action de l'acide borique sur les vitamines antirachitiques a été étudiée, en alimentant avec du riz poli des rats en voie de développement, et en administrant à un certain nombre d'entre eux, outre le riz, une petite quantité de lait non bouilli, à d'autres une petite quantité de lait bouilli en présence ou en l'absence d'acide borique, ou de lait auquel on avait ajouté de l'acide borique à la température ordinaire.

Comme on le sait, le lait contient les vitamines antirachitiques, lesquelles sont détruites par l'ébullition. En établissant l'augmentation de poids du corps, on pouvait donc établir si les vitamines antirachitiques étaient détruites par l'acide borique ajouté, à la température ordinaire, ou si elles étaient préservées de la destruction due à la chaleur, en présence de l'acide borique.

Dans une première expérience, le 24 Février on commença l'alimentation au riz (riz poli) de deux rats de la même portée, pesant respectivement 52 gr. pour le n° 1 et 50 gr. pour le n° 2.

Le rat n° 1 reçu chaque jour, outre le riz, 1 centigramme de lait bouilli, et outre le lait, 1 centigramme d'acide borique par jour ; le poids du corps resta sans changement pendant plus d'un mois ; le 3 Mars, il était de 50 gr., le 13 Mars, de 52 gr. ; le 23 Mars, de 50 gr., et le 26 Mars, de 49 gr.

Quant au rat n° 2, il reçut 1 cm^3 de lait bouilli en présence d'un centigramme d'acide borique, soit à la concentration de 10 0/00 ; le poids du corps accusa une augmentation lente mais progressive ; c'est ainsi que le 10 Mars, il pesait 55 gr., le 15 Mars 57 gr., le 26 Mars 58 gr., soit une augmentation de près de 10 gr. au bout d'un mois, tandis que le rat n° 1 n'avait pas présenté d'augmentation, fût-ce d'un gramme.

Dans une autre expérience, on fit des essais sur quatre rats de la même portée.

Un rat (rat n° 3) du poids de 47 gr., fut soumis à l'alimentation au riz le 2 Avril ; on lui fit prendre, outre le riz, 1 cm^3 de lait bouilli par jour ; le 2 Mai, le poids du corps était passé de 47 à 52 gr., soit une augmentation d'à peine 5 gr.

Le rat nº 4 pesait, le 1er Avril, 39 gr. ; outre le riz poli, on lui fit prendre 1 cm³ de lait bouilli, en même temps que 1/10 gr. d'acide borique ; le 1er Mai, le poids du corps était de 40 gr., c'est-à-dire qu'on avait enregistré une augmentation de 1 gr. seulement.

Le rat nº 5 soumis à l'expérience pesait, le 1er Avril, 31 gr. ; outre le riz poli, il reçut, par jour, 1 cm³ de lait non bouilli, auquel on avait ajouté 1 centigramme d'acide borique. Le 1er Mai, le rat pesait 45 gr., c'est-à-dire qu'il accusait une augmentation de 15 gr.

Il résulte de ces expériences :

1º Que le lait, abandonné à la température ordinaire avec de l'acide borique à la concentration de 10 0/00, ne perd pas son pouvoir vitaminique antirachitique ;

2º Que le lait bouilli sans addition d'acide borique perd son pouvoir vitaminique antirachitique, tandis qu'après addition d'acide borique à la concentration de 10 0/00, par ébullition de faible durée on a pu conserver en partie son pouvoir vitaminique antirachitique.

De ces résultats, on peut conclure ce qui suit : que les vitamines antirachitiques, au contact de l'acide borique, à la température ordinaire, ne sont pas détruites ; l'ébullition en l'absence d'acide borique les a détruites dans une expérience, tandis que dans une autre, la destruction n'a pas été complète, comme si la réaction acide avait préservé les vitamines de l'action destructive de la chaleur.

Ces expériences sont poursuivies.

*
* *

Je crois que les matériaux recueillis au cours de nos conférences permettent d'arriver à une conclusion définitive ; et je souhaiterais que l'*Union* prît l'initiative d'une Conférence internationale entre les différents États faisant partie de notre *Union* en vue d'établir le choix des agents chimiques qu'il y a lieu de tolérer, la dose maximum à laquelle il y a lieu d'en autoriser l'emploi, et enfin les méthodes d'analyse.

Il est probable que la santé publique souffre plus de la consommation d'aliments falsifiés, que de l'absorption de faibles quantités d'antiseptiques inoffensifs, employés avec des garanties rigoureuses mais judicieuses.

RAPPORT PRÉSENTÉ

AU NOM DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE TCHÉCOSLOVAQUIE

Par M. J. HANUŠ, Professeur a l'École Polytechnique de Prague

Il serait certainement très important que les doses maximales d'emploi des antiseptiques soient les mêmes dans tous les États, et qu'on arrive aussi à l'unification des méthodes pour le dosage de ces matières. Il serait désirable que ces mesures deviennent obligatoires dans chaque pays. Ce serait une grande simplification du commerce international des matières alimentaires qui souvent se trouve compliqué par les prescriptions différant d'un État à l'autre. Par exemple, la dose maximale de SO^2 admise pour la sulfitation des vins dans la République Tchécoslovaque est si basse qu'on ne peut pas importer certains vins français qui se gâtent par suite d'une sulfitation insuffisante. Les jaunes d'œufs sont, d'habitude, conservés à l'aide d'acide borique, or c'est interdit chez nous.

On devrait, une fois pour toutes, par une entente internationale, régler dans quelles circonstances on doit admettre ou rejeter l'emploi des antiseptiques.

Ce serait l'intérêt du commerce d'unifier les méthodes diverses de fabrication et de manipulation auxquelles sont soumis les produits destinés à l'alimentation, pour leur donner meilleure apparence. Par exemple, le blanchiment des farines est obtenu par des moyens très divers : chlore, oxydes, peroxydes...

Dans notre État, les lois de 1896 et de 1897 sont encore en vigueur : elles réglementent le commerce des matières alimentaires et traitent les substances conservatrices de façon assez sévère. Les produits comestibles sont jugés et examinés selon le *Codex alimentarius* qui n'a pas encore d'approbation légale. On élabore, en ce moment, une nouvelle loi pour unifier les dispositions prises pour la Slovaquie sous le régime hongrois, dispositions qui n'étaient pas en accord avec les anciennes lois autrichiennes valables dans la Bohême, la Moravie et la Silésie d'avant-guerre. Les Ministères de l'Agriculture et de la Santé publique s'occupent de cette loi

A quel point de vue faut-il envisager une loi sur les produits alimentaires ? C'est une question qui devrait être portée sur le forum international. Serait-ce une loi qui veillerait sur la qualité, la fabrication et le commerce des produits, ou bien se placerait-elle au point de vue exclusivement hygiénique où chaque falsification serait considérée comme menaçant la santé publique ? Ou bien au point de vue économique où une falsification quelconque signifie une perte matérielle ? Ici se pose la question de contrôle : lequel est compétent, le chimiste ou le médecin ? et lequel des deux doit diriger l'Institut effectuant ce contrôle ?

Outre la loi de 1896, il existe dans la République Tchécoslovaque des lois spéciales : celle sur la margarine et celle sur le commerce des vins. Le Ministère de l'Approvisionnement a publié encore une ordonnance concernant les succédanés et les imitations, leur fabrication et leur commerce. Cette ordonnance a la valeur d'une loi. Son élaboration a été confiée à des experts, chimistes et jurisconsultes. On a pu ainsi s'assurer qu'avec des compétences averties, on est arrivé à mettre le marché, jusqu'ici inondé de marchandises de peu de valeur, en bonne voie d'assainissement. D'honnêtes fabricants ont souvent été obligés de demander aide et secours au département des succédanés au Ministère, menacés qu'ils étaient par une concurrence déloyale de fraudeurs. D'autre part, quelques succédanés ont été mis à leur place réelle et leur mauvaise réputation a disparu ; en particulier les imitations de rhum, de chicorée, de vinaigre, etc.

COMMISSION DE LA PROPRIÉTÉ SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU CHEMISCHE RAAD VAN NEDERLAND

PAR M. F. DONKER DUYVIS, INGÉNIEUR-CHIMISTE.

LA PROPRIÉTÉ SCIENTIFIQUE ET LA RÉCOMPENSE FINANCIÈRE DES HOMMES DE SCIENCE

INTRODUCTION.

Tandis que dans plusieurs pays de l'Europe d'après-guerre un mouvement s'est montré, tendant à rendre moins prononcé le droit de la propriété individuelle, il est intéressant d'observer que, d'autre part, on cherche à établir de nouvelles modalités de la propriété personnelle. La propriété scientifique et la propriété commerciale sont de nouvelles expressions qui ont enrichi la terminologie du droit de la propriété intellectuelle.

La première de ces propriétés renferme un problème d'importance directe pour le monde des chimistes. Grâce à l'élan du Syndicat des Inventeurs français et d'autres groupements d'intellectuels français, la France a déjà montré des initiatives où il faut chercher la solution du problème. Nous nous trouvons même déjà devant deux projets de loi, formulés l'un par MM. GALLIÉ et DALIMIER au nom de la Confédération des Travailleurs Intellectuels (C.I.T.) et l'autre, un projet de convention internationale, par le sénateur RUFFINI.

Outre, les auteurs précités, M. Paul KESTNER et M. LUCION, dans leurs rapports à l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée,* ont donné un excellent plaidoyer bien documenté sur le droit des savants. Il me sera donc permis de me reférer à ces habiles auteurs en ce qui concerne les faits généraux. Seulement il sera utile de récapituler les articles fondamentaux des projets de loi et des conventions; ce sont :

a) *Projet de loi Barthélémy :*

ARTICLE PREMIER. — Toute nouvelle découverte ou invention, de quelque nature qu'elle soit, confère à son auteur, sous les conditions et pour le temps ci-après déterminés, le droit d'exiger une redevance de tous ceux qui en tirent un profit industriel.

ART. 3. — L'auteur d'une invention ou découverte, non susceptible d'être brevetée, aux termes des articles 1, 3 et 30 de la loi du 5 Juillet 1844, peut faire constater son droit au moyen d'un brevet de corps ou de principe délivré dans les conditions du titre II de ladite loi. En ce cas le droit à la redevance existe à partir du jour de la demande du brevet.

b) *Projet de loi Gallié et Dalimier :*

ARTICLE PREMIER. — Premier paragraphe : Les auteurs de découvertes ou d'inventions scientifiques jouiront, leur vie durant, du droit exclusif de tirer profit de leur invention ou découverte.

ART. 3. — Pour établir son droit, l'auteur de la découverte ou invention devra faire la preuve que cette découverte ou invention a été l'objet d'une publicité suffisante.

c) *Projet de convention Ruffini :*

ART. 2. — Les auteurs de découvertes ou d'inventions scientifiques jouiront du droit exclusif de tirer profit de leurs découvertes ou inventions.

ART. 7. — Pour établir ce droit, l'auteur de la découverte ou de l'invention devra fournir la preuve que cette découverte ou invention a été l'objet d'une publicité suffisante.

Art. 9. — Premier paragraphe : L'auteur d'une découverte ou invention peut faire constater son droit au moyen d'un brevet de principe délivré dans les conditions fixées par les conventions en vigueur pour les brevets d'application.

Le but du présent rapport est surtout de mettre en lumière des points de vue qui existent dans des pays non latins où le droit de la propriété intellectuelle s'est développé dans un sens autre qu'en France, qu'en Italie, etc., et, où, par conséquent, on arrive dans plusieurs points de détail, quant à la réalisation des droits du savant, à d'autres conceptions que les auteurs des pays latins.

La conception que l'homme a un certain droit aux produits de l'activité de son cerveau existe déjà depuis longtemps. Dans son rapport du 30 Décembre 1790 à l'Assemblée Nationale, Boufflers formula : «S'il existe pour un homme une véritable propriété, c'est sa pensée». Aussi le développement du droit des brevets d'invention nous montre qu'au commencement on ne faisait pas de distinction entre le droit privilégié de l'inventeur et le droit de l'homme de science qui faisait une découverte. La propriété scientifique était considérée comme un droit naturel. Les États Généraux des Pays-Bas, en 1619, accordaient à Robbrechtsz un brevet sur une nouvelle et courte méthode de diviser et de multiplier et lui assuraient un monopole de dix années pour enseigner cette méthode. En 1628, ils délivraient à Van Nieurode un brevet pour un monopole d'enseignement, de vente et d'impression d'une étude sur la génération du cercle. Il semble qu'aussi en Angleterre, avant 1623, des brevets sont octroyés, ayant un objet scientifique (brevet de Bright, sur une méthode d'écriture.)

La fameuse loi anglaise de 1623, dont on peut presque dire qu'elle est la base du droit actuel des brevets d'invention, a introduit la règle que seulement une invention de valeur industrielle est brevetable (la « section 6 » du «Statute of monopolies » parle de « the sole working or making of any manner of new manufactures »). Les lois modernes sur les brevets d'invention se sont tenues fidèlement à cette conception. On s'est placé au point de vue que le savant qui fait une découverte ne crée aucune nouvelle richesse, mais donne seulement l'énoncé ou l'explication d'un fait existant.

Droit de l'inventeur :

Tandis qu'on n'osait pas ouvertement reconnaître le droit de l'inventeur dans le domaine de l'industrie et de la science, il y a une partie de législation, où ce droit est déjà depuis bien longtemps reconnu dans presque tous les pays : c'est dans les lois sur les mines. En France, en Belgique et en Hollande, la loi concernant les mines, les minières et les carrières du 21 Avril 1810, quoique amendée, est encore en vigueur. Le deuxième alinéa de l'article 16 de cette loi dit : «Au cas où l'inventeur » (donc celui qui découvre le gisement de minerais) n'obtiendrait pas la concession d'une mine, il aura droit à une indemnité de la part du concessionnaire ». En Allemagne et en Autriche, le législateur est encore allé plus loin, il a accordé au prospecteur le droit exclusif à la concession. En Angleterre et en plusieurs États américains, le propriétaire du sol a tous les droits à la concession, mais en « noman's land » c'est le «claim » du premier découvreur qui vaut.

Ces droits de découvreur sont d'autant plus intéressants que l'expérience sur leur application est vaste et mûrie. Surtout ils prouvent qu'une protection de découvertes « n'est pas si bizarre que quelques spécialistes » de la propriété industrielle, tâchent de faire croire. En outre, le code civil, en accordant à celui qui trouve un trésor un droit de propriété partielle, reconnaît qu'aussi un tel droit peut se baser sur une découverte.

Du reste, contre la conception, qu'un savant ne crée aucune nouvelle richesse on peut objecter que l'activité inductive de l'esprit a certainement une valeur créatrice, il est pourtant compréhensible que les législateurs du siècle précédent hésitaient à offrir la possibilité d'un brevet scientifique. On peut dire qu'au xixe siècle la science avait encore à rattraper la technique. Chaque protection par brevet d'un nouvel avancement de la science aurait gravement nui à l'industrie existante, parce que, en général, les phénomènes naturels, analysés par les hommes de science, étaient déjà appliqués inconsciemment par l'industrie. Dans les dernières

décades, la situation a changé : la science pure est en avant et la technique cherche à suivre ses pas et réussit à peine à élaborer et à évaluer le matériel théorique abondant qui lui est offert à l'industrialisation.

Dans ces circonstances, il est clair qu'il faut chercher à éviter des injustices éventuelles envers les auteurs des inventions et découvertes scientifiques.

Brevets scientifiques déguisés.

Déjà l'évolution de la jurisprudence dans les pays germaniques montre qu'on marche consciemment ou inconsciemment vers le brevet scientifique comme le prouvent ce qu'on pourrait appeler « les brevets scientifiques déguisés ». La dissimulation réside en ce sens qu'on délivre un brevet pour un procédé en soi ne montrant pas de mérite inventif technique mais sans lequel on ne peut pas appliquer un certain principe scientifique. Ainsi plusieurs brevets sont délivrés pour la préparation de mélanges ayant un effet thérapeutique. Or, il est clair que la préparation d'un mélange en soi n'exige aucun effort inventif. Le « Patentamt » ou « conseil de brevets » qui délivre un tel brevet se place au point de vue qu'il faut récompenser celui qui a fait une découverte biologique et il effectue cette récompense en accordant un brevet sur un procédé dont le mérite technique comme tel est nul.

Un autre exemple de brevet scientifique est le suivant : un inventeur autrichien découvrit qu'en clarifiant par acidification un certain liquide, d'abord un précipité se formait par faible acidification, puis en ajoutant plus d''acide on obtenait à un plus haut degré d'acidité, une nouvelle floculation, après quoi une purification parfaite était obtenue. Cette découverte lui rendit possible la détermination très exacte des quantités d'acide nécessaire pour clarifier le liquide à purifier. Cependant ces quantités n'étaient ni plus grandes, ni plus petites que les quantités habituellement employées. Tout de même le « Patentamt » allemand lui délivra un brevet dont la revendication concernait le «test» de laboratoire. (En Hollande la même demande fut refusée).

L'avantage de cette méthode est que la protection d'un principe scientifique, dissimulé dans un brevet technique, est plus efficace que ne le serait la protection par un brevet pour le principe lui-même, du fait que l'emploi frauduleux d'un procédé ou d'un appareil technique se laisse bien plus facilement constater juridiquement que l'application d'un principe scientifique. Tout de même, il y a des découvertes scientifiques qui ne se laissent point serrer dans le cadre d'un brevet technique. Aussi la démonstration peut donner naissance à des injustices imprévues.

Supposons, dans l'exemple du mélange thérapeutique, que ce mélange paraisse tout à coup avoir une valeur spéciale pour quelque branche de l'industrie — disons l'industrie des matières colorantes — le possesseur du brevet pourrait exercer des droits qui ne lui reviennent point du tout, au point de vue de l'équité.

Droit exclusif de propriété scientifique.

En bonne justice, on pourrait donc revendiquer une délimitation claire du droit des savants.

Cependant on peut se demander s'il faut aller jusqu'à faire jouir les auteurs de découvertes ou d'inventions scientifiques, du droit *exclusif* de tirer profit de leurs découvertes et inventions. Dans ce cas, on conférerait aux savants, un droit de propriété dans le sens strict du mot. La portée d'un tel droit est plus large que celle du droit d'inventeur technique.

Il est à observer que celui qui a publié une pensée n'est plus le propriétaire de cette pensée. Elle est devenue propriété commune parce qu'elle est *communiquée*. L'idée est entrée dans le cerveau d'autrui et on ne saurait l'exproprier des nouveaux possésseurs que par quelque mystérieux procédé psycho-physiologique. Les promoteurs du nouveau droit de la propriété scientifique, en comparant ce droit avec le droit de propriété industrielle, se trompent, quand ils pensent qu'un brevet d'invention garantirait la propriété d'une pensée technique. Un brevet d'invention ne donne que le monopole de l'exécution d'un acte ou plutôt d'un groupement d'actes matériels. Le brevet technique protège donc l'application technique d'une idée inventive et non cette idée elle-même. Chacun est libre d'élaborer intellectuellement la pensée contenue dans un brevet. Quand on veut donc accorder un droit aux créateurs des pensées scienti-

fiques, ce droit devra être une sorte de servitude sur l'idée et non un droit de propriété directe. Toute personne doit rester libre de bâtir intellectuellement sur les idées qui sont la propriété commune de l'humanité.

Aussi en comparant le droit de propriété scientifique avec le droit de suite des auteurs d'œuvres artistiques et littéraires, il me semble qu'il existe des malentendus.

Le droit de suite pour les artistes tel qu'il est proclamé dans la loi française de 1920 et dans la loi belge de 1921, rend à ceux-ci la possibilité de tirer profit de leur œuvre, après que celle-ci est vendue, par un droit de redevance, qui leur convient à chaque mutation de propriété qu'effectue l'œuvre.

Ce droit est parfaitement fondé. L'artiste vend le produit de son travail dans le but que ce produit soit considéré comme une œuvre d'art et soit toujours évalué comme une œuvre d'art. En vue du fait qu'il est souvent obligé de vendre son œuvre à un prix trop bas, le droit de suite lui rend la possibilité de se dédommager. Ainsi, l'inventeur technique trouve un appareil ou un procédé industriel dans le but de le faire appliquer industriellement, peut-être aussi il lui reviendrait un droit de suite par analogie.

Le travailleur scientifique fait tout autre chose. Il enrichit l'humanité d'une nouvelle connaissance scientifique et le technicien tire profit de cette connaissance en l'appliquant à des buts industriels non prévus et non intentionnés par l'auteur. Ainsi il n'y a qu'un rapport très vague entre le travail de l'auteur et le profit économique de l'application industrielle de son œuvre. Ce profit ne montre aucune proportion avec le mérite de l'œuvre. Par exemple' un chimiste qui trouve un nouveau moyen d'isoler le fer de ses oxydes fait une découverte plus importante qu'un collègue qui trouve quelque méthode pour isoler un des métaux rares, quoique ce dernier ait peut-être à surmonter plus de difficultés.

Tout d'abord nous constatons que de ce fait il résulte que le droit de la propriété scientifique, tel qu'il s'est développé dans les diverses propositions, contient une grande injustice quant au mode de récompense des travailleurs scientifiques. D'autre part, il semble injuste que le travailleur intellectuel ait le droit exclusif de tirer profit des applications de son œuvre non prévues par lui. Pour l'exposition de 1889 à Paris, Eiffel a bâti sa fameuse tour comme un splendide et gigantesque jouet parisien. Plus tard, il a paru que cette tour pourrait rendre d'importants services au développement de la radiotélégraphie, d'abord pour les premières expériences de radiocommunication à longue distance, plus tard pour le service radiotélégraphique régulier. Sans doute Eiffel a ainsi contribué au progrès de la radiotélégraphie, quoiqu'il n'ait jamais prévu cette application de son œuvre. Il aurait été injuste de lui accorder le droit exclusif des profits éventuels qui pouvaient résulter des applications scientifiques de cette œuvre technique.

Il ne faut non plus exagérer le *mérite technique* du savant dont l'idée géniale est versée dans une forme technique. Ainsi il nous semble que la rédaction de la loi du député Barthélémy qui parle d'un droit « de redevance » est plus prudente que celle des autres propositions.

Durée de la protection.

Quoique cela paraisse un peu misanthropique, nous nous sentons, pour une autre raison, obligé de nous prévenir contre une exagération des mérites *techniques* personnels des hommes de science. Ceci concerne le temps de protection de la propriété scientifique qu'on a proposé. Il ne faut pas perdre de vue que les lois ne sont pas faites pour les cas exceptionnels, mais pour les cas réguliers. En discutant les problèmes de la propriété intellectuelle, on est plus ou moins forcé d'emprunter ces exemples à de grandes inventions ou à des découvertes généralement connues et de citer les noms des plus grands représentants de la science. Cependant la loi n'aura pas à fixer les droits d'une centaine de coryphées de la science (qui méritent, d'ailleurs, une meilleure récompense que celle que les projets de loi leur accorderaient), mais d'une centaine de milliers de divers travailleurs intellectuels. Les millions de brevets délivrés pendant le dernier siècle ne méritent certainement pas tous un demi-siècle de protection. La même chose peut être prédite pour les découvertes scientifiques qu'on voudrait voir protégées. Nous estimons,

qu'annuellement, paraissent environ 20.000 publications chimiques originales. Sans doute, on ne pourra pas considérer tout ce qui est fait de nouveau dans le domaine de la science comme une « invention » ou une « découverte » nouvelle. Aussi, moins dans le droit de la propriété industrielle, on reconnaît chaque nouveauté technique comme une invention brevetable (dans les pays à examen préalable, un certain mérite inventif est exigé pour rendre brevetable une nouveauté technique), moins chaque travailleur scientifique devrait avoir droit à un monopole.

Tout de même, les auteurs d'un grand nombre de travaux scientifiques pourront revendiquer, à bon droit, leurs droits de protection et il faudra rédiger les lois en tenant compte des mérites moyens de la grande majorité des auteurs scientifiques. Bien des fois on peut dire d'une invention ou découverte qu'elle aurait été faite plus ou moins tard par un autre travailleur intellectuel si l'auteur original n'avait pas accompli son œuvre. Ainsi, souvent le droit d'auteur scientifique peut être considéré comme un droit de « premier venu », quoique l'auteur lui-même ne soit point du tout le premier venu. Il semble que le terme ordinaire de quatorze ou quinze années pour les brevets d'invention suffira aussi aux brevets de principes scientifiques.

Droits sur la forme et droits sur le contenu d'une œuvre.

Il y a encore un point de vue duquel les divers projets de loi sont sensibles à la critique. Selon notre avis, on n'a pas tenu suffisamment compte de la différence entre le droit de la propriété industrielle et scientifique d'une part, et le droit de la propriété artistique et littéraire d'autre part. Au contraire, on a cherché à identifier autant que possible la propriété scientifique et la propriété artistique et littéraire. Il faut pourtant relever que le droit artistique et littéraire s'étend exclusivement à la forme d'une œuvre tandis que le droit de la propriété industrielle ou scientifique regarde l'idée contenue dans l'œuvre, c'est-à-dire l'essence de cette œuvre. Claude de Bussy ne pouvait revendiquer aucun droit d'auteur sur les nouvelles harmonies musicales qu'il avait trouvées, mais seulement sur les compositions qu'il avait faites à l'aide de ces harmonies. Le peintre qui, pour la première fois, a lancé le cubisme ne jouit d'aucune protection de son idée, mais exclusivement de ses œuvres formelles. D'autre part, le chimiste qui a constaté que l'interréaction de quelques réactifs donne un certain composé chimique, peut breveter cette réaction indépendamment des conditions formelles sous lesquelles la réaction se produit.

Quelle est la conséquence de cette distinction, qui semble peut-être un peu formaliste à beaucoup d'yeux ? La forme d'une œuvre est déterminée par un nombre de facteurs tellement grand et qu'on peut combiner de tant de manières, que la possibilité que la forme d'œuvres émanant de différentes personnes soit identique est négligeable, parce qu'on peut dire approximativement, que la probabilité, que la même combinaison des mêmes facteurs se répète, est infiniment petite. Ainsi, le juge de toutes les nations, quand il se trouve devant deux publications littéraires identiques, néglige la possibilité logique que le hasard aurait pu faire naître la même combinaison de mots dans les esprits de deux hommes différents, et il constate juridiquement que la publication la plus récente est empruntée à la publication antérieure.

Quand, au contraire, il s'agit d'une idée constituant l'essence d'une œuvre, la probabilité que la même idée soit aussi née dans un autre cerveau, que celui qui prétend, de bonne foi, en être le père, est considérable. Et ceci ne regarde pas seulement les inventions et découvertes faites simultanément par plusieurs personnes, dont MM. Ruffini et Barthélémy, dans leurs rapports, signalent des exemples frappants, mais surtout les réinventions et les redécouvertes de choses connues, quoique non connues des personnes qui font pour la deuxième fois le travail d'invention ou de découverte.

Examen préalable.

C'est pour cette considération que l'examen préalable est devenu une partie intégrale de l'établissement du droit de la propriété industrielle en Amérique et dans les pays germaniques. Cet examen préalable fait donc une différence principale entre les procédures du droit d'auteur et du droit des brevets dans ces pays.

La statistique y a prouvé que souvent plus de cinquante pour cent des demandes de brevets est rejeté. (Presque toujours pour cause de manque de nouveauté ou de manque de

mérite inventif de l'objet de la demande.) Ceci ne veut pas dire que dans les autres cas, les demandeurs reçoivent les droits exclusifs qu'ils ont revendiqués dans leurs demandes. Au contraire, dans l'examen préalable de presque chaque brevet d'invention, des antériorités sont trouvées, que l'examinateur et le demandeur ou son agent discutent entre eux et qui font que la portée des revendications dans la plupart des cas est plus ou moins limitée. Par ce procédé, le brevet est considérablement renforcé à cause du fait que l'inventeur ne revendique pas plus qu'il ne lui convient. L'examinateur, qui prend une place impartiale, aide de cette manière à mettre le brevet dans un état de défense contre les attaques hostiles des opposants qui sont à craindre dès que le brevet est publié. Les procès sur la validité du brevet demandé sont, dans la plupart des cas, poursuivis devant le tribunal spécial de l'office des brevets. (Un tribunal non constitué par des juristes techniquement et scientifiquement incompétents, mais constitué par des techniciens et savants, assistés par des juristes). Dans les pays germaniques on est peu disposé à quitter ce système et, en effet, les arguments pour les brevets sans garantie du gouvernement semblent peu convaincants. L'objection que l'examen préalable soit une formalité compliquée et encombrante perd sa valeur quand on se rend compte que celui qui possède un brevet préalablement examiné est dans une position forte contre le plagiat et le vol parce qu'il n'est pas obligé de faire un procès long et incertain contre un puissant opposant, quand il veut défendre ses intérêts.

Aussi, il a plus de chance de vendre son brevet. La pratique, en France, prouve qu'il n'est pas rare que l'acheteur d'un brevet demande à l'inventeur si ce dernier possède un brevet en Allemagne ou dans un autre pays où l'examen préalable est en vigueur.

Un autre argument exprimé par MM. Gallié et Dalimier semble assez curieux pour celui qui connaît de plus près le travail de l'examen préalable. Cet examen leur paraît être « un sérieux danger pour la liberté de l'inventeur à cause des conditions périlleuses dans lesquelles pourraient être formées les commissions d'examen ». On ne comprend pas pourquoi le fonctionnaire assermenté chargé de l'examen (une commission n'est, nulle part, chargée de cette tâche) serait plus partial qu'un juge qui en ferait l'examen. Quand on considère qu'un examinateur de brevets termine en moyenne l'examen d'un brevet au bout d'une semaine, et qu'il a toujours plusieurs brevets à étudier à la fois, il est évident que ce fonctionnaire perd tout intérêt personnel et sentimental pour les cas qu'il a à traiter.

Le fait que dans les pays où l'examen préalable existe, personne ne songe à supprimer cette procédure et qu'au contraire, en France, en Angleterre, etc., à plusieurs reprises, on a exprimé le vœu d'instituer un examen sévère, semble prouver que l'examen préalable sera de plus en plus appliqué, dès que les moyens financiers des États permettront de couvrir les frais considérables qu'il entraîne.

En somme, il est à prévoir que beaucoup d'États s'opposeront fortement à accepter l'article 7 de la convention proposée par le professeur Ruffini, lequel exclut l'examen préalable et met le droit de propriété scientifique sur une même ligne que le droit d'auteur artistique et littéraire.

Ces États demanderont plutôt une réglementation semblable à l'article 11 de la convention de Paris de 1883 qui laisse aux gouvernements le soin d'accorder des brevets « conformément à leur législation intérieure ». Il va de soi que le système de l'examen préalable entraîne la nécessité d'un dépôt de demande de brevet.

Brevet scientifique international.

Au sujet de l'examen préalable international, il est à observer qu'il n'est point nécessaire de faire un tel examen centralisé, comme on l'a proposé dans plusieurs congrès et séances concernant la propriété industrielle.

La centralisation d'une entreprise a un avantage aussi longtemps que les frais généraux par unité diminuent à cause de l'agrandissement du « chantier » central. Mais quand le travail central a reçu une certaine extension, un élargissement subséquent donne une augmentation proportionnelle des frais généraux et l'avantage de la centralisation se perd. D'autre part, un

grand désavantage va se produire, surtout quand il s'agit de travail intellectuel : ce désavantage est l'automatisme et le superficiel extrême du travail fait en grandes quantités. En effet, selon notre expérience personnelle, l'examen préalable fait dans les petits offices de brevets scandinaves et hollandais est exécuté plus scientifiquement et plus méticuleusement que dans les offices de Berlin ou de Washington, quoique les premiers soient moins richement documentés que les seconds. Il faut reconnaître que d'autres causes également jouent ici un rôle. Ainsi la connaissance linguistique des examinateurs des petits pays leur est un avantage. Puis la technique de l'examen a un caractère spécial dans les petits offices. Chaque examinateur étudie annuellement environ 80 à 100 demandes. Or, dans un grand office, comme à chaque examinateur est confiée une partie de la technique, il travaille toujours dans un cadre très spécial et limité. Dans un petit office, l'examinateur a un plus large terrain à parcourir, parce que les demandes qu'il a à examiner concernent plus de branches de la technique ; ainsi il sera documenté sur un terrain plus large et des antériotités ne lui échapperont pas par surspécialisation.

Il semble qu'on pourrait organiser l'examen préalable dans chaque pays, mais en évitant le travail double, en suivant le système que M. Alingh Prins a préconisé à la séance de 1923 de la commission de la propriété intellectuelle de l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée*. C'est que : 1° il soit prescrit dans chaque loi nationale sur les brevets, que les demandes de brevets doivent être accompagnées d'une mention des pays où une demande a déjà été déposée, et d'un pouvoir à l'office des brevets pour obtenir des renseignements des offices étrangers sur l'examen qui y a été fait ; 2° que les offices de brevets, par arrangement international, s'accordent pour se fournir mutuellement tous renseignements sur les résultats des examens faits. Par ces mesures on obtiendrait que chaque brevet ne serait examiné qu'une seule fois et non cinq ou six fois comme cela se fait aujourd'hui. Une telle diminution de travail serait naturellement suivie d'une diminution des frais administratifs.

Du reste, il est peu probable que les pays adhérents à l'*Union* de la propriété industrielle, introduisent prochainement l'examen préalable.

Pour arriver à un brevet scientifique international, il semble donc que le mieux est de suivre la voie de l'évolution telle qu'elle est indiquée par M. Paul Kestner. Nous devons à M. Paul Kestner d'avoir mis clairement en lumière que le plus grand obstacle que rencontre la question du brevet international est la divergence entre les législations de trois grands groupements de nations : les nations latines, les nations anglo-saxonnes et les nations germaniques. En même temps, M. Kestner a montré que la seule solution du problème est d'unir les nations dans chacun de ces groupements et de laisser ces groupements libres de déterminer la voie qu'ils veulent suivre pour réaliser le droit de la propriété intellectuelle.

Droits des salariés.

Il y a encore une objection à faire à l'article 7 de la proposition de M. Ruffini et à l'article 3 de la proposition de la C.T.I. Quoique les divers auteurs se soient donné de la peine à assurer les droits de la propriété scientifique des salariés, bien souvent, dans les contrats de ces derniers, se trouve une clause, qui leur défend de faire des publications techniques ou scientifiques. Comment faudrait-il établir leur droit ? D'ailleurs, pourquoi le savant qui n'aurait pas suffisamment publié sa découverte serait-il privé de son droit ?

Peut-être est-il possible de surmonter cette difficulté dans le cadre du projet de M. Ruffini, en ouvrant la possibilité d'établir son droit par dépôt dans un office de propriété scientifique, dans ce sens, que ce dépôt serait ouvert au personnel de cet office, et secret au public. Quand on accepte, du reste, le système de l'établissement du droit de la propriété scientifique par dépôt d'une demande de brevet suivie d'un examen préalable, ladite difficulté ne se présente pas.

Droits inviolables des industriels.

Enfin, les divers projets de convention internationale montrent le danger de porter atteinte aux droits inviolables des industriels aux inventions purement techniques. Déjà, dans l'article 5 de son projet de convention, M. Ruffini observe qu'une protection de propriété

scientifique ne pourra pas être accordée si « lesdites découvertes ou inventions ne font que donner la démonstration scientifique d'un résultat ou d'un procédé déjà acquis de fait, c'est-à-dire auparavant dans la pratique industrielle ou commerciale ». Cependant, il existe encore le cas d'une théorie trouvée par quelque savant, que d'autre part, un industriel, par voie empirique, trouve un nouveau procédé, et, qu'après tout, il paraît que ce procédé est conforme à la théorie. Alors selon la convention proposée, le savant pourrait réclamer quelque droit sur les profits qui résultent du nouveau procédé. Il sera bien difficile de fixer dans la législation comment il faut agir dans un tel cas. Tout de même, il est désirable que les droits des savants soient limités plus positivement afin de prévenir les abus.

C'est pourquoi nous préférerions la rédaction suivante de l'article principal d'une convention éventuelle :

« Les pays contractants accorderont conformément à leur législation intérieure une protection temporaire aux inventions et découvertes scientifiques révélant ou faisant prévoir des phénomènes antérieurement non publiquement connus ».

Autres moyens de récompenser les savants.

Plus haut, nous avons déjà observé qu'il n'y a aucun rapport entre le mérite d'une invention ou découverte scientifique, et les résultats financiers d'exploitation de quelque application de l'invention ou découverte considérée. L'auteur scientifique ne met non plus aucun rapport entre le but de sa recherche et la valeur économique éventuelle des résultats. Le savant cherche la vérité, le technicien l'utilité. Le marché enfin évalue d'après l'utilité et non d'après la vérité.

La valeur de la science est, avant tout, une valeur spirituelle et sa valeur financière n'est qu'un pauvre reflet des trésors que les savants de tous les siècles ont apportés à l'humanité. Ainsi ce n'est qu'une pauvre récompense quand on se contente de faire cueillir au savant les fruits financiers de son œuvre. La plus parfaite loi sur la propriété scientifique ne prévoit pas que le misérable qui réussira à inventer un instrument plus cacophonique que le claxon d'automobile tirera plus de profit de son invention, qu'un RUTHERFORD, qu'un EINSTEIN, qu'un PAINLEVÉ, de leur découverte. Pour les découvertes, l'adjectif « inestimable » est, en effet, synonyme de « sans valeur financière ». Justement les conquêtes des plus fondamentales de la science ont le moindre effet direct économique. Le savant qui étudie les propriétés d'un métal économique tel que le fer ou l'aluminium a bien plus de chance d'arriver à des résultats de valeur financière que son collègue qui s'intéresse à la vie brève du protactinium, quoique leurs mérites scientifiques puissent être de même ordre.

Les auteurs de projets de réglementation de la propriété scientifique nous ont montré, dans leur argumentation, le contraste entre l'industriel qui s'enrichit, grâce aux découvertes du savant qui n'en tire nul profit. Il est dangereux de se laisser inspirer par le sentiment de dépit qu'involontairement un tel contraste fait naître. Ce sentiment nous mènerait à réclamer une récompense pour une petite catégorie de savants, tandis que d'autres resteraient dépourvus de toute redevance.

La justice exige que le droit de l'homme à sa propre pensée soit reconnu, l'équité demande pour le savant une autre et meilleure récompense. A la fin, la bonne justice doit s'identifier avec l'équité.

Par quel procédé le savant doit-il recevoir ce que son droit lui donnerait ?

Nous sommes d'avis que la totalité des travailleurs scientifiques peut exiger une redevance de la totalité de ceux qui profitent directement de leur travail. Dans le rapport du sénateur RUFFINI, on trouve exposées des solutions dans ce sens données par MM. de TORRES QUEVEDO et le professeur GARIEL. Les propositions sont sympathiques, mais elles montrent l'inconvénient difficile et qui ne donnera toujours pas une solution au problème qui résulte du fait que les profits financiers d'une invention n'ont rien à faire avec les mérites scientifiques du travail théorique qui précède ces inventions.

La solution qui nous semble la meilleure est celle que M. Alingh Prins a suggérée dans la commission de la propriété industrielle de la Société Chimique Néerlandaise.

M. Alingh Prins a observé que les offices de brevets — surtout dans les pays sans examen préalable — ont des revenus énormes, grâce aux taxes qu'on impose aux déposants des brevets. Ces revenus surpassent largement les dépenses de ces bureaux et sont versés dans les trésors des États.

Or, d'un point de vue d'équité, on peut admettre que les offices de brevets remboursent les frais nécessaires à l'administration assez difficile des brevets. Cependant, il est plus ou moins moral que les États tirent des profits du fait, qu'une catégorie de citoyens désire voir reconnu ce qui est leur droit. D'autre part, on peut se placer au point de vue de M. Gariel, que les titulaires de brevets techniques doivent leurs inventions pour une partie assez importante aux savants qui, au préalable, ont élaboré la théorie. Il serait alors juste que les soldes des offices de brevets soient versées dans des fonds spéciaux, mis à la disposition des institutions scientifiques dans les divers pays. Les académies, les conseils de recherches et institutions analogues pourraient alors se charger de la distribution de ces fonds en faveur de la science et des hommes de science.

Conclusions.

1° Il est désirable que le droit de la propriété scientifique soit développé dans le même sens que le droit de la propriété industrielle et non pas dans le sens d'un droit d'auteur.

2° Il est désirable qu'une convention internationale éventuelle sur la propriété scientifique respecte la législation intérieure des divers pays concernant la propriété intellectuelle, notamment en vue de l'application de l'examen préalable.

3° Il est désirable que des savants soient récompensés sur une base indépendante des profits commerciaux qu'on tire de leurs découvertes.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE TCHÉCOSLOVAQUIE

Par M. Rudolf VONDRÁČEK, Professeur a l'École Polytechnique de BRNO

I. — Sur la Protection de la Propriété Scientifique.

Il y a une différence essentielle entre la nature des œuvres des Beaux-Arts et celle des œuvres scientifiques. Tandis que celles-là sont plus personnelles, les travaux scientifiques, se fondant sur les recherches de tous les prédécesseurs, appartiennent plutôt à l'humanité entière. On ne peut pas douter que toutes les découvertes scientifiques, dont l'humanité se vante, aient été faites — à une autre époque — même si leurs auteurs n'avaient point vécu, par des investigateurs.

Il ne peut en être de même pour les œuvres des Beaux-Arts. Cette dissemblance est la cause que les mesures relatives à la protection des droits d'auteur ne sont pas en général applicables aux recherches et découvertes scientifiques. Toute invention technique est fondée sur la continuité des travaux précédents et il est impossible de statuer, où la dépendance intellectuelle de l'antériorité commence et où elle cesse.

En comparant les bénéfices dont jouissent les travailleurs intellectuels de différents domaines, on ne peut méconnaître que les savants sont traités d'une manière plus ou moins injuste. Néanmoins, il est à peine possible de créer une loi qui garantirait au savant le gain de l'exploi-

tation commerciale de ses recherches et qui en empêcherait l'abus par les incompétents. Un tel abus aboutirait sans doute à des suites désastreuses non seulement pour le développement de l'industrie, mais aussi pour la morale scientifique.

De même on ne peut pas méconnaître que seulement un petit nombre de travailleurs intellectuels profiterait de telles mesures et qu'il y aurait à côté d'eux de grands savants s'occupant de sujets purement théoriques, qui ne pourraient jamais jouir de tels bénéfices.

S'il se trouve une solution praticable et juste, je l'accepterais volontiers. Mais à côté d'une telle loi, je me permets de proposer la disposition suivante :

Que dans tous les pays soient créés des fonds, permettant au Conseil International de Recherches ou à une autre institution, de donner des récompenses ou des subventions aux savants de mérite.

Pour rendre effective l'obligation due aux savants par l'industrie, il faudrait imposer à celle-ci la taxe destinée au maintien de ces fonds. Comme ce droit serait à verser par toute entreprise industrielle, il ne chargerait pas notablement les individus.

II. — Sur le Brevet International.

L'idée du brevet international se justifie parfaitement et sa réalisation signifierait un progrès remarquable. Le système actuel exigeant l'examen de l'invention dans chaque pays, cause à l'inventeur une inestimable perte de temps, de travail et d'argent. Mais il en résulte aussi une dissipation inutile de l'activité humaine, quand le même travail d'examen des inventions est dix ou vingt fois répété.

Cependant, on ne peut pas s'attendre à ce que le projet du brevet international soit sérieusement soutenu par la bureaucratie, car la fondation du Bureau International signifierait pour elle une restriction. De même les agents de brevet sont intéressés au maintien du système actuel. Mais l'un et l'autre, la bureaucratie et les agents, ont dans les questions concernant la protection de la propriété industrielle, par suite de leur position et de leurs connaissances de la matière, une influence décisive sur l'opinion publique. Voilà pourquoi la tâche n'est point facile.

Mais comme l'intérêt des inventeurs et de l'industrie représentant des millions d'hommes ne peut pas céder devant l'intérêt de quelques centaines d'employés, il faut poursuivre l'idée du brevet international avec fermeté et chercher, par les publications et par la répétition incessante des avantages, à gagner l'opinion des plus grandes puissances. Naturellement la propagande doit être faite au moyen d'arguments incontestables et doit donner au public des informations vraies et exactes. Autrement on faciliterait la tâche des adversaires.

Il est donc nécessaire, pour rendre la propagande plus facile, de nommer un rapporteur général, bien versé dans les questions en considération, dont le devoir serait d'informer les autres membres du Comité de l'état actuel de la proposition dans les différents pays, des démarches faite pour et contre la réalisation, et aussi de leur faire parvenir le matériel bon à être publié dans les journaux et les revues.

OBSERVATIONS SUR LE RAPPORT DE M. RUDOLF VONDRÀČEK

présentées par M. Enrique HAUSER

Membre de l'Académie Royale des Sciences de Madrid, Chef du Laboratoire de Chimie Industrielle de l'École Supérieure des Mines de Madrid et de sa Section de Recherches Scientifiques.

I. — Sur la protection de la Propriété scientifique.

Pour bien comprendre cette question, il faut l'étudier successivement sous ses deux principaux aspects : *a)* au point de vue des droits d'auteur ; *b)* au point de vue des taxes à percevoir par les auteurs comme conséquence de ces droits.

a) La question de la propriété scientifique au point de vue des droits d'auteur.

M. Vondraćek dit dans son rapport :

« Il y a une différence essentielle entre la nature des œuvres des Beaux-Arts et celles des œuvres scientifiques. Tandis que celles-là sont plus personnelles, les travaux scientifiques, se fondant sur les recherches de tous les prédécesseurs, appartiennent plutôt à l'humanité entière. »

Un peu plus loin :

« Il ne peut en être de même pour les œuvres des Beaux-Arts. Cette dissemblance est la cause que les mesures relatives à la protection des droits d'auteur ne sont pas, en général, applicables aux recherches et découvertes scientifiques. Toute invention technique est fondée sur la continuité des travaux précédents et il est impossible de statuer où la dépendance intellectuelle de l'antériorité commence et où elle cesse. »

Nous ne sommes pas d'accord sur ce point avec le Dr Vondraćek, car si les droits de l'artiste et du savant ne sont pas égaux, ils sont équivalents. En effet, si le savant a eu besoin de ses prédécesseurs pour mettre la science au niveau actuel, est-ceque l'art n'a pas aussi évolué ? Y a-t-il la même perfection dans un tableau de Van Dyck, Rubens, le Titien ou Velazquez, que dans la représentation symbolique de l'homme et de la femme d'une peinture rupestre ? Les statues des idoles indiennes ne peuvent pas égaler en beauté celles des dieux grecs, qui servent encore de modèle aux sculpteurs modernes.

Encore dans une œuvre artistique, un tableau, par exemple, il y a à considérer le sujet représenté, les couleurs employées, les détails copiés de la réalité et l'inspiration et la technique de l'artiste. Le sujet se développe généralement dans une scène historique ou religieuse, prise d'une description faite par un prédécesseur. Les couleurs, qui autrefois étaient fabriquées par les artistes eux-mêmes, sont maintenant livrées par l'industrie, fille de la science ; les détails des vêtements, parures, armures, bâtiments et paysages doivent être choisis par l'artiste, qui ne les a pas créés. La technique de l'artiste est une conséquence de son instruction par l'étude des musées et le conseil d'autres artistes, et il ne reste de son exclusive personnalité que l'inspiration, qui est un don des intelligences supérieures. Où est-elle la différence avec l'homme de science qui, par l'emploi des appareils et instruments livrés par l'industrie, après avoir choisi un sujet d'étude et appliqué des connaissances techniques apprises, et peut-être guidé par le conseil d'un autre homme de science, obtient par son labeur un résultat nouveau ?

M. le Dr R. Vondraćek dit à ce sujet : « On ne peut pas douter que toutes les découvertes scientifiques dont l'humanité se vante, aient été faites — à une autre époque — même si leurs auteurs n'avaient point vécu, par des investigateurs ». Cette prémisse philosophique, soutenue, par d'autres personnes, aurait besoin d'une démonstration, car si l'organisation et la méthode pouvaient à elles seules réaliser l'invention, il faudrait d'abord découvrir cette méthode. Or, dans un laboratoire de recherches, l'on se propose quelquefois de mettre au point l'invention d'un autre, ou bien, c'est l'inventeur qui, en synthétisant les résultats de ses propres recherches ou celles des autres, fait une découverte qui ne serait possible sans son génie créateur ou celui d'un autre inventeur, mais pas par le travail d'un érudit. Tout autre chose serait de pouvoir remplacer par les chœurs la voix du ténor.

A chacun son dû, qui d'ailleurs est assez bien délimité aujourd'hui par les sociétés scientifiques; pour les savants inventeurs, comme pour les brevets d'invention, la délimitation se fait, non sans difficulté, par les bureaux à examen préalable, ce qui nous fait voir que, malgré l'opinion de M. le Dr R. Vondraćek, il n'est pas impossible de statuer « où la dépendance intellectuelle de l'antériorité commence et où elle cesse. »

Je ne crois pas nécessaire de m'étendre en considérations plus ou moins philosophiques, car la gravité du moment par suite du développement des théories communistes, conséquence de la guerre mondiale, exige pour les combattre des solutions réelles, fondées sur l'exemple. L'extension du communisme est due, sans doute, à ce que l'effort commun réalisé par la plupart des citoyens de divers pays, pendant la guerre, n'a pas été compensé par des bénéfices équivalents pour tous les citoyens, car sans croire à la possibilité d'une distribution égale de

la richesse, il est hors de doute que quelques-uns ont profité de la guerre d'une manière exagérée en proportion des efforts rendus, tandis que d'autres n'ont tiré que des souffrances. Or, pour éviter les dérivations du communisme, il faut pratiquer non seulement l'égalité des citoyens devant les lois, proclamée par la Déclaration des Droits de l'Homme, mais encore la compléter par l'équivalence des lois pour tous les citoyens, dont quelques-uns sont encore mis hors la loi sous l'influence de l'intérêt d'une autre classe de citoyens. Ainsi, nous voyons que dans quelques pays, comme l'Allemagne et l'Angleterre, entre autres, pour protéger les intérêts des industriels, on ne reconnaît pas les droits de propriété aux inventeurs de nouveaux produits chimiques, et en Suisse non plus pour « les inventions ayant pour objet des produits obtenus avec application de procédés non purement mécaniques pour le perfectionnement de fibres textiles de tout genre, brutes ou déjà travaillées, ainsi que de tels procédés, en tant que ces inventions se rapportent à l'industrie textile ». Est-ce que l'on prétend maintenant faire de même avec les droits d'auteur des savants inventeurs ? Pour les industriels ce serait un cas de protectionnisme, pour les savants inventeurs une application des théories communistes.

Du reste, comme la reconnaissance des droits d'auteur aux savants inventeurs aura lieu, tôt ou tard, malgré les intérêts opposés, ce qu'il importe maintenant, c'est d'entrer dans la bonne voie où s'équilibrent ces intérêts, c'est-à-dire dans la question des taxes.

b) La question de la propriété scientifique au point de vue des taxes à percevoir par les savants inventeurs, comme conséquence de leurs droits d'auteur.

M. le Dr Vondraček propose dans ce but : « Que dans tous les pays soient créés des fonds, permettant au Conseil International de Recherches ou à une autre institution de donner des récompenses ou des subventions aux savants de mérite.

« Pour rendre effective l'obligation due aux savants par l'industrie, il faudrait imposer à celle-ci la taxe destinée au maintien de ces fonds. Comme le droit serait à verser par toute entreprise industrielle, il ne chargerait pas notablement les individus. »

D'abord, je dois dire que M. George Gariel (1), premier vice-directeur des Bureaux internationaux de la Propriété industrielle, littéraire et artistique à Berne, a déjà proposé, dans le même but, la fondation d'une caisse de récompenses professionnelles en faveur des savants inventeurs (auteurs de découvertes d'idées ou inventions de principes) ; du reste, M. Gariel ne croit pas non plus à l'équivalence des droits des savants inventeurs avec les droits d'auteur.

Avant d'aller plus loin, je dois dire aussi que ce système de rémunération n'a qu'une nouveauté relative, car les fonds dont disposent aujourd'hui les sociétés scientifiques pour donner des prix aux savants, proviennent, pour la plupart, des donations faites par des industriels enrichis par la science. La différence entre les deux systèmes est seulement que la contribution a été jusqu'ici volontaire pour les industriels, et que si l'on acceptait la proposition de MM. Gariel et Vondraček, elle deviendrait obligatoire en faisant intervenir tous les industriels, grands, moyens et petits. Or, comme cette méthode a été démontrée insuffisante dans la pratique, c'est pour cela que la question de la propriété scientifique a été posée, et comme, pour la modification proposée par MM. Gariel et Vondraček, on se limite à vouloir hausser la taxe, sans toutefois arriver à reconnaître les droits d'auteur des savants inventeurs, j'estime que l'on ne devra recourir au système de récompenses que si les autres moyens proposés venaient à échouer.

Il n'y a pas de doute que, de même que l'impôt sur le revenu est considéré comme le meilleur système de contribution pour arriver à l'équilibre budgétaire dans des circonstances variées, bien que ce système n'ait été adopté que dans un petit nombre de pays, de même je considère que le meilleur système de rémunération pour les savants inventeurs serait une participation dans les bénéfices de l'industriel. Mais pour les mêmes raisons qu'il a été impossible d'étendre à plusieurs pays le système de l'impôt sur le revenu, il serait aussi difficile d'appliquer le système de participation *directe* dans les bénéfices des industriels.

(1) La question de la propriété scientifique, 1924, et quatre articles dans le journal *La Propriété Industrielle*, 1923, Berne.

Par contre, il y a un système d'impôt très généralisé aujourd'hui dans divers pays pour la perception des droits de douane et c'est la taxation *ad valorem,* quitte à appliquer un coefficient additionnel. Dans le cas des droits d'auteur des savants inventeurs, on pourrait appliquer comme base, par exemple, un droit *ad valorem* d'un pour cent et un coefficient qui dépendrait de l'importance du service rendu par l'application du principe de l'invention. Ce système aurait l'avantage d'être facilement adopté par les différents pays de l'Union.

II. — Sur le Brevet International.

M. le Dr Vondraček nous dit, avec raison, que « l'idée du brevet international se justifie parfaitement et sa réalisation signifierait un progrès remarquable ». Pour ma part, je dois dire, ainsi que je l'ai déjà exposé dans le rapport présenté à la Conférence de l'Union, tenue à Bruxelles en 1921 : « que tout traité international a des avantages et des inconvénients pour les nationaux respectifs, et que le seul moyen de diminuer les inconvénients d'une loi internationale de brevets, est de fortifier, c'est-à-dire de respecter les droits des nationaux au fruit de leur travail d'inventeur. Si les droits des inventeurs nationaux sont insuffisamment protégés par les lois actuelles, toute augmentation du droit des étrangers viendra les affaiblir encore davantage ». Or, comme je l'ai déjà indiqué, il y a vingt-cinq ans (1), à l'exception des États-Unis, les législateurs n'ont pas compris qu'« une invention est propriété intellectuelle de l'inventeur tant qu'elle reste en sa possession sans être exploitée, et qu'elle devient propriété industrielle le jour où elle passe au domaine de l'industrie » ; c'est-à-dire, que le droit des inventeurs doit être considéré indépendamment de toute revendication de propriété des industriels qui en est la conséquence.

A part la question de l'examen de nouveauté, il n'y a pas de doute, comme le dit M. le Dr Vondraček, qu'une partie très importante de la bureaucratie, ainsi que la plupart des agents de brevets, sont intéressés au système actuel, mais pas tous heureusement, et à ce sujet il convient de lire la note « Le Brevet international et les agents de brevets », présentée par MM. J. Gevers et Cie, au Congrès International des Associations d'inventeurs, d'artistes industriels, etc., tenu à Bruxelles en 1919, et dont ci-joint copie. Mais où se trouvent les principaux ennemis des *inventeurs libres,* c'est chez les vieux industriels, qui croient voir dans toute invention ou perfectionnement, se rapportant à leur industrie, un concurrent possible. Comme exemple, je dois dire, par le résultat de mon expérience, que j'ai vu traiter d'utopie des propositions de loi qui n'étaient qu'une adaptation de celle en vigueur aux États-Unis, depuis 1787-90.

Les difficultés pour y parvenir doivent sans doute être très grandes, car d'après *El Economista* (1), le Congrès de la Paix avait formulé à ce sujet, pour la Société des Nations, la proposition suivante :

« Que, dans aucun cas, la totalité des droits à payer pour un brevet d'invention n'excède la somme de 150 dollars, y compris les annuités. »

Or, n'ayant plus entendu parler, depuis, de cette proposition, je suppose qu'elle sera encore avec d'autres à attendre son tour. Tout de même il ne faut pas désespérer d'atteindre le but, si les inventeurs insistent avec la même persévérance qu'ils emploient à leurs recherches techniques.

---

(1) Bases fondamentales d'une loi universelle sur les Brevets d'Invention, 1900.
(1) 26 Juillet 1919.

COMMISSION D'HYGIÈNE INDUSTRIELLE

LES PROBLÈMES CONCERNANT LES USINES OU SONT TRAITÉS LES DÉCHETS D'ANIMAUX

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU DANSKE KEMISKE FORENINGERS FAELLESRAAD FOR INTERNATIONALT SAMARBEJDE

Par le Comité Danois d'Hygiène Industrielle

M. KAI WARMING, Rapporteur

Le Comité danois d'hygiène industrielle a l'honneur de présenter ses études sur les moyens employés pour combattre la nuisance des industries où sont traités les produits provenant d'animaux (os, sang, cornes, etc.).

Après un examen détaillé de la liste des industries fournie par M. le Président de la Commission d'Hygiène industrielle, le Comité danois trouve que parmi ces industries peu sont développées à un tel degré, en Danemark, qu'une mention spéciale des moyens spéciaux pour combattre la nuisance desdites industries soit d'un intérêt général.

Ce sont les industries suivantes :

1° Abattoirs publics et industriels ;

2° Destruction de cadavres ;

3° Extraction de la graisse des os, avec dépôts d'os crus ;

4° Laiteries en gros et dépôts de fromage.

Les renseignements généraux sur la législation et les règlements de santé ont été donnés dans nos rapports de 1923 et 1924.

Les règlements de santé prescrivent, en général, pour ces genres d'industries, la construction de bâtiments bien aérés et faciles à nettoyer, avec dallages en pierres ou en ciment, des murs dallés ou peints à la chaux qui sont souvent repeints. La propreté est de rigueur, et le contrôle de la police de santé est effectif.

I. — Abattoirs publics et industriels

Sont traités : animaux à cornes, chevaux, porcs. La propreté est contrôlée par l'État. Il existe un règlement spécial du 7 Novembre 1908 concernant ces établissements, qui donne des prescriptions sur la construction des bâtiments : les parquets imperméables et munis d'égouts, les murs couverts de dalles en pierre, en verre ou autres matériaux semblables, sinon peints à l'huile ou, en dernier lieu, peints à la chaux, à repeindre deux fois par an.

Les parquets sont lavés à l'eau courante ou nettoyés à la brosse mouillée, les murs et plafonds sont lavés au moins quatre fois par an. L'établissement doit avoir des lavabos à eau courante pour le personnel.

Enfin le règlement donne des règles détaillées pour le nettoyage des machines et des outils.

En dehors de la propreté, le réglage des dépôts et la ventilation sont de grande importance dans la lutte contre l'odeur et les mouches.

Le règlement défend de conserver les dépôts de viandes avariées ou d'autres produits d'odeurs fortes ou mauvaises dans les magasins et dans les locaux de travail.

Dans les abattoirs mêmes, la ventilation par fenêtres est obligatoire ; seulement dans les chambres froides et dans les caves on admet une ventilation artificielle par ventilateur. Dans quelques établissements sont employés des générateurs d'ozone, mais l'effet de ce moyen est douteux. Les moteurs à gaz et autres moteurs sont placés dans des locaux spéciaux et ventilés. Le même règlement est appliqué aux fabriques de saucisses.

Des inspecteurs de l'État surveillent le maintien dudit règlement.

La question de la nuisance à l'extérieur desdits établissements est régie par les règlements de santé des villes. La plupart de ces règlements contrôlent l'établissement, l'extension et les changements ou déménagements de tels établissements, de sorte que leur emplacement est surveillé et donne ainsi la plus petite occasion aux plaintes. En plus, la Commission de Santé de la ville peut exiger l'emploi des moyens propres à combattre la nuisance de ces établissements.

Les règlements de santé de date récente donnent des prescriptions contre l'altération des eaux par les eaux d'écoulement des abattoirs et peuvent exiger une épuration desdites eaux. Dans quelques villes situées au bord de la mer, les eaux d'écoulement sont dirigées par une canalisation spéciale à une certaine distance de la côte.

II. — Destruction de cadavres

Les cadavres des bêtes mortes naturellement ou reconnues avariées au contrôle de la viande et les détritus des abattoirs ne peuvent être vendus ni laissés à d'autres qu'aux établissements de destruction de cadavres autorisés par le Ministre de l'Agriculture ; le règlement est établi par la loi du 30 Juin 1922.

Des établissements de destruction autorisés se trouvent partout dans le pays et sont contrôlés par des inspecteurs d'État. Dans certaines municipalités, spécialement dans les villes, les Commissions de santé ont le droit de prescrire des règles concernant l'emplacement et les moyens pour combattre la nuisance de ces établissements.

La nuisance provient non seulement des Etablissements de destruction même, mais également de l'emmagasinage des matières premières, au point de vue odeur et danger des mouches. Dans plusieurs endroits, on exige que l'emmagasinage soit fait dans les autoclaves mêmes, dans d'autres l'emmagasinage en plein air est défendu ; et en quelques endroits on exige que le nettoyage des tonneaux ayant servi au transport des matières premières soit fait dans un atelier fermé. On exige une propreté absolue dans ces établissements : parquets lavables à grande eau, et cours bien entretenues attenant à l'établissement.

Les méthodes de destruction employées sont très différentes, et les moyens d'absorption des mauvaises odeurs varient suivant la méthode employée.

Le moyen usuel de destruction est partout le traitement en autoclave sous pression. Dans les établissements dont l'emplacement est bien isolé, les mauvaises odeurs sont conduites à la cheminée, assez haute en général. Dans d'autres établissements, les gaz d'échappement sont lavés dans des chambres munies d'atomiseurs d'eau; dans d'autres établissements, on conduit les gaz d'échappement au foyer pour être brûlés.

Les gaz de sortie des séchoirs cylindriques subissent les mêmes traitements que les gaz d'échappement des autoclaves.

Le bouillon contenant la colle sert souvent comme engrais et on le conserve dans des réservoirs en ciment.

Au Slesvig se trouvent des établissements de destruction système Hartmann, suivant lequel la destruction et le séchage se font dans le même récipient. Les mauvaises odeurs sont, par ce système, plus faciles à supprimer.

Un nouvel établissement d'après le système anglais Iwel est en construction aux environs de Copenhague.

Les prescriptions concernant les eaux d'écoulement des établissements de destruction de cadavres sont les mêmes que celles concernant les eaux provenant des abattoirs.

III. — Extraction de la graisse avec dépôts d'os crus

L'établissement le plus moderne d'extraction de la graisse des os se trouve près de Copenhague. On y traite les os provenant des abattoirs, des boucheries ou des entrepôts d'ordures.

Le transport des os par chemin de fer se fait dans des voitures spéciales tout en fer et fermées, faciles à laver.

A l'arrivée au dépôt, pendant la saison d'été, les os sont aspergés d'une solution d'un désinfectant : solution d'acide phénique, solution de formol ou solution dite « Anios » à base de formol. Ce dernier moyen est plus pratique à employer que le formol et paraît plus efficace. Au bout de dix minutes, l'émanation des odeurs putrides des os est arrêtée. (L'Anios est de provenance belge.)

L'emmagasinage des os crus au dépôt ne doit durer que vingt-quatre heures au maximum (règlement prescrit par la police de santé). Les locaux du dépôt sont ventilés par un système de tuyaux reliés à un ventilateur d'une capacité de 100 m³ par minute, de sorte que l'air des locaux est renouvelé en trente minutes environ ; l'air vicié est conduit à la cheminée de 30 mètres de hauteur. Les prescriptions sur le nettoyage et le lavage des locaux de dépôts d'os sont les mêmes que celles concernant les abattoirs et les établissements de destruction.

Les os, avant de passer dans l'extracteur, sont séparés des autres déchets, cornes, sabots, chiffons, fer, etc., et ensuite sont concassés dans un concasseur à couteaux. L'extraction de la graisse se fait à la benzine, l'air contenu dans l'extracteur est aspiré par un ventilateur, l'extracteur est ensuite fermé. L'extraction finie, on laisse refroidir, de sorte que la plus grande partie des vapeurs et odeurs sont condensées dans les os mêmes. Si l'on est obligé de de vider l'extracteur tout de suite, les mauvaises odeurs qui se dégagent à l'ouverture sont aspirées par le ventilateur et sont ensuite envoyés dans une chambre à atomiseurs d'eau qui sert à laver les gaz avant leur arrivée à la cheminée.

Les eaux d'écoulement de cet établissement traversent un puits à chicane spéciale où sont retenues la graisse et les autres impuretés, et l'eau épurée passe ensuite à l'égout de la ville.

IV. — Laiteries en gros et dépôts de fromage

Laiteries. — Les laiteries coopératives dominent cette industrie en Danemark. Il règne une propreté complète dans les moindres détails de la fabrication. Les parquets et les murs sont dallés, l'appareillage est lavé et astiqué journellement, l'eau et le savon sont employés partout en grandes proportions.

Le lait est reçu le matin de bonne heure, tout le travail est terminé vers les 9 heures. La pasteurisation du lait écrémé est obligatoire afin d'empêcher la propagation par le lait de la tuberculose aux animaux sains. Les bidons à lait sont bien entretenus et sont souvent lavés à l'eau chaude.

Dépôts de fromage dans les villes. — A Copenhague est installé dans un dépôt de fromage un système de ventilation avec ozoniseur. L'ozoniseur est un appareil électrique à haute tension : 8.000 volts. L'appareil donne environ 2,5 grammes d'ozone par mille mètres cube. Cette quantité d'ozone suffit pour détruire complètement les odeurs désagréables sortant du dépôt. Le cube d'air du dépôt est de 500 m³ et l'air peut être renouvelé complètement par le ventilateur en une heure.

Le résultat obtenu par ce moyen a été très bon et a permis le maintien du dépôt au milieu d'une partie très peuplée de la ville.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA FÉDÉRATION ESPAGNOLE DES SOCIÉTÉS DE CHIMIE

PAR M. O. FERNÁNDEZ, MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MADRID.

L'industrie des cuirs en Espagne continue aujourd'hui le développement traditionnel qu'elle avait acquis, sans que la prophylaxie des maladies que peut provoquer le maniement des peaux d'animaux atteints du charbon ait pu gagner beaucoup de terrain.

Dans la plupart des ateliers de corroyage, on emploie la chaux comme agent antiseptique plutôt en raison de l'avantage qu'elle offre comme dépilatoire que par conviction des qualités bactéricides qu'elle possède.

La coutume de submerger les peaux dans une solution saturée de chlorure de sodium est très répandue en Espagne et les grands magasins n'achètent point celles qui n'auraient pas été soumises à ce traitement considéré comme antiseptique. Peu de fabriques utilisent à cet effet le procédé de l'ébullition en solution de permanganate de potassium.

Dans les fabriques montées depuis de longues années et établies dans des localités où l'on exerce la surveillance sanitaire la plus sévère par suite du grand nombre d'ouvriers qui y travaillent, on exige, pour l'acceptation des peaux, la déclaration préalable de la maladie dont les animaux sont morts, afin de ne pas utiliser les peaux dans les cas de mort de maladie infectieuse. Cette pratique s'exerce pour les peaux provenant des campagnes situées à distance des fabriques et l'on exige le bulletin sanitaire pour celles qui proviennent de zones déclarées comme infectées ou suspectes.

Il est fréquent dans nos fabriques de protéger les pieds des ouvriers par des sabots en bois et le reste du corps, sauf les bras et la tête, par des peaux tannées. Par contre, il y a peu de fabriques où les ouvriers chargés des premières manipulations et par conséquent plus exposés à la contagion, soient inoculés périodiquement avec un sérum antitétanique et dans lesquelles le travail soit défendu aux personnes qui auraient des lésions cutanées.

Nous comptons bon nombre de localités où l'on tue de nombreuses têtes de bétail et dans lesquelles il n'y a point d'ateliers de corroyage ; on y conserve les peaux dans des édifices situés hors de l'enceinte habitée ,appelés séchoirs, se trouvant protégés contre les mouches par un système spécial de persiennes qui leur en empêchent l'entrée.

Malgré l'abandon que l'on remarque d'une façon évidente, tant de la part des propriétaires des fabriques que des autorités sanitaires, il n'a été constaté de cas de charbon parmi les ouvriers occupés au tannage que dans la province de Salamanque et c'est précisément ce fait qui a servi de prétexte pour ne point mettre en pratique les mesures de précautions recommandées dans les règlements de travail.

Les mesures de protection ne sont guère plus étendues dans les industries des os. Pour le travail de pulvérisation des os, on oblige les ouvriers à porter un masque contre lequel ils protestent d'ordinaire et ils se contentent de protéger la bouche et le nez à l'aide d'un mouchoire Les coupures et les blessures sont immédiatement couvertes d'une dissolution alcoolique d'iode.

Dans le cas où les os sont destinés à l'obtention de gélatine, on emploie l'anhydride sulfureux dissous dans l'eau de réservoirs étanches où s'opèrent simultanément le blanchiment et la désodorisation, en renouvelant ensuite l'air au moyen de ventilateurs puissants afin d'empêcher l'action nocive que produirait sur les ouvriers le dégagement de l'anhydride sulfureux.

Dans quelques fabriques des Asturies, on extrait d'abord la graisse des os par des dissolvants récupérables, par exemple des gazolines à un point d'ébullition de 100 à 138°, possédant certaines qualités antiseptiques.

Dans les provinces du Sud de l'Espagne, les os provenant des abattoirs sont soumis

pendant un temps assez long à l'action du chlorure de sodium, puis à celle du soleil, dans les locaux situés, ainsi qu'il est prévu dans l'instruction générale de la santé publique, à plus de 500 mètres des lieux habités, et sans cesse soumis aux visites d'inspection du vétérinaire chargé de ce genre de service.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA FÉDÉRATION NATIONALE DES ASSOCIATIONS DE CHIMIE DE FRANCE,

PAR M. CHARLES LORMAND, INGÉNIEUR CHIMISTE AU MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE, AUDITEUR AU CONSEIL SUPÉRIEUR D'HYGIÈNE DE FRANCE.

Dans sa session de Copenhague, la Commission a mis à l'ordre du jour de sa prochaine réunion l'étude des problèmes d'hygiène industrielle concernant les usines où sont traités les produits provenant d'animaux (os, cornes, sang) et les moyens employés pour combattre la nuisance de ces industries.

Dans la législation française, toutes les industries sont classées dans la nomenclature jointe à la loi de 1917. Le classement de ces industries figure dans le tableau ci-dessous avec le numéro du classement et les risques que présentent ces industries.

Nº	DÉSIGNATION DES INDUSTRIES	Bruit	Odeur	Danger des mouches	Altération des eaux
1	Abattoirs publics et abattoirs industriels . . .	B	O	M	A
19	Acides stéarique et palmitique (Fabrication des) :				
	1º Avec distillation des acides gras.		O		
	2º Sans distillation des acides gras.		O		
25	Albumine (Fabrication de l') au moyen du sérum, du sang ou du blanc d'œuf.		O	M	
41	Ammoniaque (Fabrication des sels d') par traitement de matières animales, de vidanges ou de vinasses		O	M	A
64	Boyauderies (Travail des boyaux frais pour tous usages).		O	M	A
65	Boyaux salés destinés au commerce de la charcuterie.		O		
91	Chairs, débris et issues (Dépôts de) provenant de l'abatage des animaux.		O	M	
92	Chamoiseries		O	M	A
94	Chandelles (Fabrication des)		O		
102	Chiens (Fourrières et garderies)	B	O	M	
103	Chiens (Infirmeries de).	B	O	M	
110	Chrysalides (Extraction des parties soyeuses des)		O	M	
115	Cochenille ammoniacale (Fabrication de la) . .		O		

Nº	Désignation des industries	Bruit	Odeur	Danger des mouches	Altération des eaux
116	Cocons (Traitement des frisons de bourres et déchets des filatures de)		O		A
118	Colles et gélatines à l'aide de peaux (Fabrication des)		O	M	
119	Colle forte (Fabrication de la).		O	M	
123	Cornes, sabots et onglons (Aplatissement des).				
	1º Quand il y a macération.		O	M	A
	2º Quand il n'y a pas macération		O		
124	Cornes, sabots et onglons à l'état vert (Dépôts de) :				
	1º Cornes avec cornillons.				
	2º Cornes sans cornillons ; sabots et onglons. .		O	M	
125	Corps gras (Traitement des corps d'animaux et des débris de matières animales en vue de l'extraction des) par l'eau à chaud		O	M	A
126	Corps gras (Extraction des), des matières animales, par chauffage direct		O	M	A
127	Corroieries :				
	1º Quand il y a mise en suif et chauffage du suif à feu nu		O		
	2º Dans tous les autres cas		O		
128	Cuirs (Battage des) à l'aide de marteaux mécaniques	B			
129	Cuirs vernis (Fabrication des).		O		
130	Eaux grasses (Extraction des matières grasses contenues dans les), pour la fabrication de savon et autres négoces :				
	1º En vase ouvert.		O		
	2º En vase clos		O		
141	Échaudoirs :				
	1º Pour la préparation industrielle des débris d'animaux		O	M	A
	2º Pour la préparation des parties d'animaux propres à l'alimentation		O	M	A
142	Écuries et manèges, contenant plus de dix chevaux, dans les agglomérations urbaines. . .	B	O		A
146	Engrais (Fabrication des) au moyen de matières animales		O	M	A
147	Engrais (Dépôt d') provenant de matières de vidanges ou de matières animales :				
	1º Lorsqu'ils sont desséchés ou désinfectés et lorsqu'ils sont enfermés dans des magasins couverts		O	M	A
	2º Dans tous autres cas		O	M	A
149	Équarrissage des animaux (Ateliers d'). . . .		O	M	A
150	Escargots (Préparation des) en grand dans les agglomérations urbaines		O		

Nº	DÉSIGNATION DES INDUSTRIES	Bruit	Odeur	Danger des mouches	Altération des eaux
158	Fanons de baleine (Travail des)		O		
167	Filature des cocons, avec emploi d'au moins six bassines fileuses.		O		A
168	Fils de laine, bourres et déchets de filatures de laine et de soie (battage et lavage des) dans les agglomérations urbaines.	B			
171	Fromages (Dépôts de) dans les agglomérations urbaines		O		
180	Glycérine (Extraction de la)des eaux de savonnerie ou de stéarinerie		O		
183	Graisses de cuisine (Traitement des)		O	M	A
184	Graisses et suifs en branches (Fonderies de) :				
	1º Ateliers d'extraction du saindoux, de la graisse fraîche du porc, à feu nu, au bain-marie ou par la vapeur :.		O		
	2º Fonderies d'autres graisses ou de suifs, exclusivement à l'état frais, au bain-marie ou par la vapeur.		O		
	3º Fonderies de graisses et de suifs en branches dans tous les autres cas.		O	M	
185	Graisses et suifs non alimentaires (Refonte des)		O		
187	Hongroieries.		O	M	A
190	Huiles de pied de bœuf (Extraction des) :				
	1º Avec emploi exclusif de matières fraîches .		O		
	2º En tout autre cas.		O	M	
191	Huiles de poisson (Extraction des).		O	M	
192	Huiles de poisson (Traitement des) à chaud, pour la fabrication des dégras naturels ou artificiels ou pour tout autre usage.		O		
195	Huiles minérales lourdes, huiles végétales et huiles animales, autres que celles de poissons (Traitement à chaud, sans cuisson, des). . .		O		A
205	Laines (Lavage des) :				
	1º Lavage des laines de peaux :				
	2º Lavage des laines brutes ou en suint. . . .		O		A
206	Laines, crins et plumes de literie, battage, cardage et épuration		O		
207	Laines et tissus (Epaillage des) par la voie humide.				A
208	Laiteries, en grand, dans les agglomérations urbaines	B	O	M	
209	Lard, les charcuteries et les viandes (Ateliers à enfumer les).		O		
227	Maroquinerie, avec travail des peaux brutes. .		O	M	A
231	Mégisseries		O	M	A
252	Morues (Sécheries de)		O	M	

Nº	DÉSIGNATION DES INDUSTRIES	Bruit	Odeur	Danger des mouches	Altération des eaux
265	Os (Distillation ou incinération des) pour la fabrication du noir animal, du noir d'ivoire ou des cendres d'os		O		
266	Os (Dépôts d').		O	M	
267	Os, cuirs, cornes, sabots, onglons et autres déchets d'animaux (Torréfaction des), pour la fabrication d'engrais et autres usages. . . .		O	M	
272	Parchemineries		O	M	A
275	Peaux (Apprêtage et lustrage des)		O	M	A
276	Peaux (Pelanage des)		O	M	
277	Peaux (Secrétage des)		O	M	
278	Peaux fraîches (Séchage des)		O	M	
279	Peaux fraîches ou cuirs verts (Dépôts de). . .		O	M	A
280	Peaux salées non séchées (Dépôts de).		O	M	
281	Peaux sèches (Dépôts de) conservées à l'aide de produits dégageant des odeurs incommodes.				
289	Poissons frais, salés ou fumés (Préparation des) pour la fabrication des conserves, dans les agglomérations urbaines		O	M	
290	Poissons (Salaison et saurage des)		O		
291	Porcheries	B	O	M	A
300	Rogues (Dépôts de)		O		
303	Salaisons et préparation des viandes et abats .		O	M	
305	Salaisons et poissons salés (Dépôts de) dans les agglomérations urbaines		O		
307	Sang (Dessiccation du).		O	M	
308	Sang (Préparation de la fibrine, de l'albumine, etc., extraites du)		O	M	
309	Sang non desséché (Dépôts de) excédant 100 lit.				
310	Savonneries, quand il y a emploi de graisses animales		O		
314	Soies de porcs (Préparation des).		O		
331	Tanneries.		O	M	A
335	Teintureries de peaux		O		A
340	Triperies, annexes des abattoirs		O	M	A
341	Tueries d'animaux de basse-cour, lorsqu'on y tue au moins 50 animaux par journée de travail, dans les agglomération urbaines. . . .	B	O	M	A
342	Tueries particulières d'animaux de boucherie et de charcuterie.		O	M	A
343	Vacheries dans les agglomérations urbaines de plus de 5.000 habitants.	B	O	M	A
349	Vessies nettoyées (Atelier pour le gonflement et le séchage des)		O	M	
352	Volailles (Engraissement et élevage des) en grand, dans les agglomérations urbaines de 5.000 habitants et au-dessus.	B	O		A

Cette nomenclature embrasse toutes les industries où sont traités les produits provenant d'animaux et les causes de nuisance sont suffisamment spécifiées pour qu'il n'y ait pas besoin d'insister ici.

Il n'y a pas lieu d'insister sur le fait que, dans toutes ces industries, l'installation doit être particulièrement soignée au point de vue possibilité d'entretien et de nettoyage : carrelage, revêtement en ciment, dallage, emploi du verre armé, en un mot, tous matériaux facilement lavables doivent être également l'objet des préoccupations des architectes. Signalons aussi l'emploi en abondance d'hypochlorite de soude, du chlorure de chaux pour le lavage des locaux, l'emploi de ces mêmes corps ainsi que du sulfate de fer, du sulfate d'alumine et de la chaux, pour arroser les résidus.

Bruit.

En ce qui concerne le bruit qui est, à vrai dire, plutôt une incommodité qu'une nuisance dangereuse ou insalubre, il n'y a évidemment que l'éloignement des établissements visés qui puisse sauvegarder le voisinage.

Odeurs.

En ce qui concerne l'odeur, cette nuisance est la plus gênante et la plus difficile à éliminer en raison de la diversité de ces odeurs et surtout en raison de leur propre nature. Elles ne proviennent pas, dans la plupart des cas, d'un produit chimique défini, et il est difficile d'établir comment elles peuvent être détruites. Généralement les matières premières de ces industries doivent parvenir à l'usine en vase clos et être traitées immédiatement. Les résidus doivent être désinfectés. Mais l'application de ces principes généraux ne va pas sans quelque difficulté dans la pratique. A l'heure actuelle, le meilleur procédé pour la destruction des odeurs semble être la combustion, soit dans un appareil autonome, soit dans le foyer général de l'usine. Les aspirateurs placés aux différents points où les odeurs peuvent se produire ont des canalisations dirigées vers le foyer. Ce procédé est évidemment coûteux, mais il est parfaitement efficace.

On a proposé de faire passer les gaz odorants dans des tubes de large section où on pulvérise de l'eau froide. Le mélange d'eau et de gaz sous pression traverse ensuite des colonnes de coke et d'oxyde de fer. Les gaz sont enfin éliminés dans la cheminée de l'usine.

Un dernier procédé pour éviter la nuisance due aux odeurs est l'établissement, autour des usines de cette sorte, d'un rideau d'arbres à feuilles persistantes, sur une largeur d'une dizaine de mètres. Nous avons constaté, dans un clos d'équarrissage où on pratiquait en grand l'élevage des larves de mouches, que cette mesure de protection était parfaitement efficace et mettait le voisinage à l'abri de toute odeur. Dans ce même établissement, on avait réalisé un assainissement complet des chambres d'élevage des larves par une aspiration des gaz et leur envoi dans un foyer (1).

L'ozone, le chlore, peuvent certainement être employés comme désodorants. Il n'y a pas en France, à notre connaissance, d'installations de ce genre. Il en est de même de la précipitation électrique qui ne pourrait s'appliquer aux odeurs que lorsque ces odeurs sont supportées par des poussières précipitables, ce qui est la minorité des cas.

Danger des mouches.

Le danger des mouches dans ces installations est un des plus importants. Il n'y a pas lieu de signaler à nouveau que la mouche est un des principaux vecteurs des maladies infectieuses. La pulvérisation de solutions antiseptiques ou le dégagement de formol par combustion en petite quantité du trioxyméthylène créent une atmosphère défavorable à la pullulation des mouches. Lorsque cela est possible, les matières organiques qui leur servent de nourriture doivent être recouvertes de produits antiseptiques sur lesquels elles ne peuvent se poser (crésyl,

---

(1) Rennes et Lormand, *Revue d'Hygiène.*

huile de schiste, lait de chaux). Le brassage des locaux par des ventilateurs à palettes très puissants est également efficace puisqu'il oblige la mouche à aller se poser ailleurs. Les résidus qui ne peuvent pas être désinfectés doivent être enlevés et enfouis quotidiennement.

Altération des eaux.

Un projet de loi est actuellement déposé devant le parlement français, réglementant très sévèrement la pollution des cours d'eaux, rivières et nappes souterraines par les eaux industrielles. Ce projet, établi par le Conseil Supérieur d'Hygiène et le Ministère de l'Agriculture, est extrêmement rigoureux et a soulevé des protestations très vives parmi les Chambres de Commerce et les industriels. C'est une des raisons pour lesquelles ce projet n'est pas encore en délibération.

Dans les industries qui nous occupent, il faut signaler tout particulièrement les eaux résiduaires de tanneries. Ces eaux contiennent souvent des sulfures provenant du pelanage. Elles sont alcalines en raison de la présence de chaux ou de soude ; elles contiennent, en outre, des quantités considérables (7 à 8 %) de matières organiques. On a signalé récemment, dans la banlieue parisienne, des accidents, avec morts d'hommes, survenus dans des égouts où des eaux contenant des sulfures avaient été rejetées. Il ne semble pas que la concentration en hydrogène sulfuré dans les eaux résiduaires ait été suffisante pour expliquer ces morts qui auraient été dues, dans le cas présent, à une insuffisance d'oxygène. Quoi qu'il en soit, la présence d'une petite quantité de sulfures dans ces eaux résiduaires et surtout de matières organiques, suffit à constituer une nuisance.

On préconise surtout l'addition à ces eaux d'argile brune plastique qui absorbe facilement les matières organiques. Par décantation, on obtient des boues argileuses, riches en matières organiques, qui peuvent être utilisées comme engrais. L'arsenic est ensuite éliminé en faisant ruisseler les eaux sur des copeaux de fer. On a renoncé au procédé d'épuration par le tan. L'emploi de fosses septiques à lits bactériens ne semble pas avoir donné des résultats satisfaisants. Des essais d'épuration par les boues activées sont actuellement en cours.

Nous ne signalerons que pour mémoire les eaux résiduaires de peignage des laines, où l'épuration constitue une véritable industrie. Les eaux résiduaires des abattoirs, clos d'équarrissage, sont généralement épurées par l'emploi du sulfate ferrique mélangé à du sulfate d'alumine. On n'emploie jamais la chaux pour l'épuration de ces eaux, de façon à éviter le dégagement d'ammoniaque qui se produirait. Les eaux séparées des boues contiennent encore des matières organiques, mais elles sont déjà suffisamment épurées pour pouvoir être traitées par fosses septiques et lits bactériens.

Les eaux de laiteries se prêtent difficilement à l'épuration biologique. La chaux seule ne peut être employée en raison du dégagement d'ammoniaque et de bases analogues. On préconise donc l'emploi successif de chaux, puis de sulfate ferrique. Lorsque dans ces industries, on extrait le lactose des eaux, on emploie après cette extraction, les fosses septiques avec lits bactériens après traitement préalable à la chaux.

Enfin, nous signalerons les fabriques de colles et gélatines où on fait l'épuration en deux temps : une première épuration avec le perchlorure de fer et l'acide chlorhydrique de façon à séparer les matières grasses qui flottent à la surface ; la deuxième épuration est constituée par un traitement à la chaux.

Maladies professionnelles.

Il n'y a pas de maladies professionnelles spéciales aux industries animales autres que les risques de contamination par les matières en décomposition. La plus importante de ces maladies est, évidemment, le *charbon*.

Comme maladie strictement professionnelle, nous rappellerons la maladie du *ver*, signalée

chez les femmes employées au filage des cocons de vers à soie. Cette maladie est, d'ailleurs, de plus en plus rare en France. Signalons aussi le pigeonneau, maladie professionnelle, signalée chez les tanneurs et qui siège à la pulpe des doigts.

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DE LA FÉDÉRATION NATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE DE POLOGNE

Par M. E. TREPKA, ancien Professeur a l'École Polytechnique de Varsovie,

La Pologne étant, avant la guerre, partagée en trois États, n'a pas encore des règlements administratifs uniformes. En principe, le permis pour la fondation d'une usine dépend d'une Commission composée d'un inspecteur du travail, d'un médecin sanitaire et d'un représentant de la police. La même Commission a le devoir de contrôler de temps en temps les installations de l'usine.

Dans le domaine des industries traitant les produits provenant d'animaux, les Commissions appliquent les exigences suivantes :

Les usines qui utilisent les peaux, os, cornes, etc., ne peuvent pas s'établir dans les villes ; cependant, elles doivent être placées à proximité des grandes villes. Leur voisinage avec les abattoirs est désirable.

Si une rivière passe près d'une grande ville, les usines peuvent être établies seulement en aval.

Les terrains occupés par des usines doivent être pavés, au moins dans la partie où se passent la fabrication et le transport. Les terrains où sont déposées les matières premières doivent être asphaltés ou cimentés pour prévenir le suintement.

Dans tous les entrepôts, les parquets doivent être aussi imperméables (asphalte ou ciment).

Quand on moud les os, surtout les os dégélatinisés, il s'élève une poussière qui doit être éloignée par des exhausteurs d'une construction appropriée. La poussière doit être retenue par des filtres spéciaux.

Les odeurs désagréables peuvent se répandre :

a) Si les matières premières commencent à se décomposer (surtout quand il fait plus chaud);

b) Si pendant la fabrication on fait sortir dans l'atmosphère la vapeur d'eau infecte.

On peut éviter ou du moins diminuer les odeurs infectes en abritant les matières premières par un toit, sous courant d'air, ou en les arrosant avec des désinfectants, comme la solution de phénol, de chaux, etc.

On détourne la vapeur infecte par des conduits refroidis et on dirige tout dans les égouts.

Il est désirable, mais non indispensable, que l'épuration des égouts soit exécutée par le système biologique.

Dans ces usines, l'usage des bains, lavabos et des salles à manger est indispensable; les vestiaires sont désirables.

APERÇU DE LA RÉGLEMENTATION DE L'HYGIENE DU TRAVAIL DANS LES PAYS-BAS

RAPPORT PRÉSENTÉ AU NOM DU CHEMISCHE RAAD VAN NEDERLAND

Par M. ZAALBERG, Directeur en Chef du Travail

PRESCRIPTIONS LÉGALES CONCERNANT LE VOISINAGE DES ÉTABLISSEMENTS DANGEREUX ET INCOMMODES

Ces prescriptions se trouvent contenues dans la loi du 2 Juin 1875 (Hinderwet, Stbl. 95). A l'article 2 est dressée une liste de tous les établissements qui, pour être fondés ou agrandis, nécessitent l'octroi d'une autorisation de l'autorité, presque toujours l'administration communale.

Il peut se faire qu'à une telle autorisation soient attachées des conditions en vue de prévenir tout danger, dommage ou incommodité, mais ces conditions ne doivent pas être rédigées de telle manière qu'elles rendent l'exécution des prescriptions de la loi sur l'hygiène et la sécurité du travail impossible. Ces conditions sont imposées par l'autorité qui accorde l'autorisation, c'est-à-dire le plus souvent l'administration communale et, en cas d'appel, par la couronne.

PRESCRIPTIONS LÉGALES CONCERNANT L'HYGIÈNE DU TRAVAIL

L'appellation « hygiène » ne doit pas être prise ici dans le sens de « sécurité », ni de « dispositifs de prévention d'accidents ».

Il existe, au sujet de cette matière, deux réglementations générales, puis des réglementations spéciales.

Les deux premières sont contenues dans l'arrêté de 1916 (V.B.), à savoir : premièrement, en vertu de la loi sur l'hygiène et la sécurité du travail, un règlement général d'administration, applicable à toutes les fabriques et ateliers faisant usage d'une machine motrice ou d'un four, ou employant cinq personnes et plus ; ensuite, tous les enclos où l'on a coutume de broyer et écanguer le lin (Arrêté royal du 21 Août 1916, Stbl. 418) et, secondement, dans l'arrêté sur le travail 1920 (A.B.), en vertu de l'article 10 de la loi sur le travail de 1919, un règlement général concernant le travail des adolescents (14 à 18 ans) et des femmes (18 ans et plus) (Arrêté royal du 10 Août 1920, Stbl. 694). Concernant bon nombre de projets, le chef du district de l'inspection du travail peut formuler des instructions complémentaires, donner des indications, etc. Ces règlements sont en vigueur simultanément et parallèlement et avec toutes leurs conséquences.

Un règlement spécial concerne les ateliers de taillage de pierres dans lequel il est question de prescriptions analogues (Arrêté royal du 23 Juin 1923, Stbl. 297) (S.B.).

Ces trois règlements seront rassemblés dans un seul aperçu.

Les autres règlements spéciaux ont trait aux travaux de caisson, soumis à un règlement général de l'administration (Arrêté royal du 26 Janvier 1907, Stbl. 20).

Au travail des chargeurs, soumis au règlement général de l'administration (Arrêté royal du 5 Septembre 1916, Stbl. 433) ex-article 12 de la loi sur les chargeurs (Stuwadoorswet) ;

Au travail dans les mines, souterrains et à la superficie, soumis au règlement général de l'administration, règlement de 1906 (Mynreglement, Arrêté royal du 22 Septembre 1916, Stbl. 248).

L'inspection se rapportant à l'exécution du règlement sur les mines est confiée à l'inspection des mines gouvernementales, dont le siège se trouve à Maastricht ; celle se rapportant au travail des chargeurs est rattachée à l'inspection du travail de port, respectivement à Amsterdam et à Rotterdam ;

Celle se rapportant à tous les autres règlements est rattachée à l'inspection du travail, auxquelles fins le territoire se trouve divisé en onze districts. A ce service, dont le chef est le directeur général du travail, se trouvent attachés six médecins, quatre électro-techniciens, un chimiste-conseil et un expert-agronome, tous exerçant sur tout le territoire.

1° *Le cube d'air par ouvrier* est déterminé, suivant la hauteur des locaux, par l'établissement du volume d'air par tête, en totalité et à 1 m. 80 au-dessus du sol. Ce volume dépend à son tour de l'insalubrité du genre de travail qui y est pratiqué.

Des parties de locaux, plus basses qu'une certaine valeur et plus élevées que 5 mètres, ne sont pas portées dans le calcul. Cette prescription exige donc une hauteur de 2 mètres comme un minimum dans les locaux salubres.

V.B.	A.B.	S.B.
	Seulement pour adolescents (jusqu'à 18 ans) et femmes.	Seulement pour tailleurs de pierres.

Locaux salubres.

V.B.	A.B.	S.B.
Fabrique ou atelier de cinq à dix personnes, 6 m³, dont 2 m³ 40 au-dessus de 1 m. 80. *Idem* dix personnes et plus, 7 m³, dont 2 m³ 80 au-dessus de 1 m. 80.	Pourvu qu'un adolescent puisse y travailler, 6 m³, dont 2 m³ 40 au-dessus de 1 m. 80.	

Locaux insalubres.

V.B. et A.B.	S.B.
Dépendant de la nature du local. 7 m³ dont 2 m³ 80 au-dessus de 1 m. 80. 8 m³ dont 3 m³ 20 au-dessus de 1 m. 80. 10 m³ dont 4 m³ 00 au-dessus de 1 m. 80 et 20 m³ dont 10 m³ 00 au-dessus de 1 m. 80. Pour les locaux anciens, la hauteur minimum est de 2 m. Pour les locaux en usage, après l'entrée en vigueur de l'arrêté : (1er Octobre 1916) 2 m. 50. | (24 Octobre 1920) 3 m. 00.	20 m³ et au moins 3 m. 5 de hauteur.

V.B.	A.B.	S.B.

2° *Eclairage.*

Sauf dans le cas où la nature même de l'industrie s'y opposerait, tout local doit être éclairé par la lumière du jour; la superficie totale des ouvertures situées au-dessus du terrain doit être :

V.B.	A.B.	S.B.
Au moins 1/10 de celle du sol.	Dans les bureaux, 1/8 du sol.	1/6 avec portes fermées.

Dans le cas où la lumière du jour serait insuffisante, on serait tenu de la parfaire avec la lumière artificielle.

V.B.	A.B.	S.B.
	Là où c'est le cas, 9 h. du matin et 3 h. de l'après-midi, tout travail à des personnes n'ayant pas 18 ans ou de sexe féminin est prohibé.	

Pour quelques industries nettement spécifiées, il est exigé une intensité lumineuse d'au moins 30 bougies Hefner à 1 mètre de distance.

V.B.	A.B.	S.B.
	Pour 4 au moins 50 bougies Hefner à 1 mètre de distance.	

Pour le travail non mentionné ici, et qui exige de bonne lumière, il faut au moins 20 bougies Hefner à 1 mètre de distance. La lumière directe du soleil doit pouvoir être interceptée.

3° *Vestiaires et garderobes.*

V.B.	A.B.	S.B.
Dans les fabriques et ateliers avec des locaux désignés comme insalubres, doivent être établis, pour chaque sexe, des vestiaires pour serrer les vêtements de jour et manteaux à côté d'emplacements spéciaux pour les vêtements de travail. Ces emplacements ne peuvent pas faire partie des locaux ni des réfectoires. Dans les fabriques et ateliers occupant vingt-cinq personnes et plus, doivent être réservés des emplacements spéciaux pour serrer les vêtements de jour, de travail et les manteaux. Ces emplacements ne peuvent pas faire partie des locaux, désignés comme spécialement insalubres, ni des réfectoires.	Dans les locaux en question doit être établi un vestiaire approprié pour serrer les vêtements.	Exigé : un vestiaire approprié pour les vêtements de jour, de travail et manteaux. Ne peut pas faire partie des locaux.

4° *Réfectoires et particularités les concernant.*

V.B.	A.B.	S.B.
Les ouvriers employés dans les locaux désignés comme insalubres (entre autres : travail du plomb et composés), et ce, quand la fabrique ou l'atelier emploie dix personnes ou plus, doivent disposer d'un réfectoire approprié, parfaitement chauffé et éclairé, et proprement tenu, lequel ne peut en même temps servir de magasin. A moins que les heures de travail ne soient telles que les ouvriers puissent passer le temps des repas dans leurs demeures ou dans un endroit approprié, où il ne peut être débité de boissons fortes et dont l'entrée est libre et gratuite.	Dans ces sortes de locaux, aucune nourriture ne peut être absorbée ou conservée, ni le temps des repas y être passé, en ce qui concerne les adolescents et femmes, à moins que le chef de district en ait accordé autorisation. Au cas où cela serait prescrit par le chef du district, un aménagement convenable pour le repas sera mis à la disposition des personnes précitées.	Un réfectoire approprié, parfaitement ventilé, éclairé, chauffé et tenu propre, ne pouvant en même temps servir d'atelier ou de magasin, comportant par tête au moins 1 m^2 25 de plancher et 3 m^3 5 d'espace libre avec aménagement convenable pour s'asseoir pour toutes les personnes présentes.

5° *Cabinets d'aisance et urinoirs.*

V.B.	A.B.	S.B.
Dans toute fabrique ou atelier doivent être installés un cabinet d'aisance et un nombre suffisant d'urinoirs ; dans les fabriques et ateliers de dix personnes et plus, divisés par sexe. Ils ne peuvent communiquer avec quelque atelier que ce soit, à moins qu'il ne s'agisse de water-closets ne répandant aucune odeur. Ils doivent être suffisamment éclairés et ventilés. Mêmes prescriptions pour les urinoirs. Le nombre de cabinets doit être déterminé d'après le nombre de personnes présentes, la moitié s'ils se trouvent soumis à une continuelle surveillance (un par vingt-cinq hommes, un par quinze femmes). Pour les ouvriers qui travaillent régulièrement dans	Il est défendu à tout adolescent ou femme de travailler dans une fabrique ou atelier, où un cabinet d'aisance approprié et proprement tenu ne serait pas mis à sa disposition.	Mêmes prescriptions que pour V.B.

V.B.	A.B.	S.B.
des locaux très chauds ou se trouvant exposés à une grande chaleur, les cabinets doivent être exempts de courants d'air et accessibles par l'intérieur des bâtiments. En ce qui concerne les prescriptions qui suivent, le chef de district de l'inspection peut émettre des exigences complémentaires, soit en général, soit dans l'application.		

6° *Propreté.*

Les locaux avec dépendances doivent être tenus proprement, exempts de poussières et d'eaux stagnantes.

V.B.	A.B.	S.B.
Murs et plafonds à blanchir convenablement, à laver ou à nettoyer d'une manière ou de l'autre au moins tous les quinze mois.		*Idem.*
Pour les travaux qui exigent beaucoup d'eau, le sol sera aménagé de façon à permettre un écoulement facile.		
Le sol de la plupart des locaux, particulièrement désignés comme insalubres (entre autres : travail du plomb et composés, travail du tabac) ainsi que de ceux où sont travaillées des matières putrescibles, doit être brossé et récuré au moins une fois par semaine. Ces planchers doivent être aménagés en conséquence.		Enlèvement des pierrailles et débris deux fois par semaine, après arrosage préalable. Nettoyage des murs le dernier jour de la semaine, en évitant la poussière.
Il y est défendu de cracher. En cas de nécessité, aménagement de crachoirs appropriés.		*Idem.*
Dans le cas où certains ouvriers, désignés par le chef de district, n'auraient pas de crachoirs à leur disposition, le travail des adolescents et des femmes sera défendu dans le même local.		

7° *Lavoirs (lavabos, lave-mains).*

V.B.	A.B.	S.B.
Dans toute fabrique ou atelier où les ouvriers sont soumis à une grande chaleur, des poussières ou des ordures, doivent être installés des lavoirs appropriés, pour hommes et pour femmes, dans l'intérieur des bâtiments. Un par dix ouvriers au moins, qui, simultanément, ont leur temps de repos et de réfection. Dans le cas où les ma-	Aucun adolescent ou femme ne peut travailler dans les fabriques où ils seraient exposés à la poussière ou à des ordures, dans le cas où les prescriptions imposées par le chef du district, concernant l'installation des lavoirs, n'auraient pas été remplies.	Lavoir approprié et mis à la disposition d'un ouvrier sur cinq au moins.

V.B.	A.B.	S.B.
tières où les ordures seraient toxiques, un nombre double de lavabos est exigé.		
Mêmes prescriptions concernant les ouvriers dans les locaux désignés par l'arrêté comme insalubres, sauf ceux où la poussière n'est pas toxique, ceux du travail du lin ou du chanvre sans machine motrice et les ateliers de tissage.	*Idem.* Il doit être donné, après chaque période de travail, le temps nécessaire pour faire usage du lavabo.	
Dans les fabriques de cigares, tabac et matières textiles, un lavabo par dix ouvriers est suffisant.		

Dans tout lavoir, l'eau sale doit pouvoir s'écouler tandis que l'eau propre, chauffée, si besoin est, doit se trouver en quantité suffisante ; il doit s'y trouver savon et essuie-mains et même des brosses à ongles, si l'inspecteur l'exige ; le tout en quantité suffisante.

8° *Installation de bains (douches).*

V.B.	A.B.	S.B.
Dans le cas où, par la nature même de leur travail, les ouvriers ont besoin de soins corporels plus parfaits que le lavage de la tête et des mains, il est exigé une installation de bains appropriée.		
Ces installations doivent être mises à la disposition des ouvriers pendant un temps suffisant pour un usage complet.		

9° *Vêtements de travail et couvre-tête.*

V.B.	A.B.	S.B.
Tout ouvrier, dont les vêtements et cheveux sont exposés à être salis par des matières nuisibles, doit, le premier jour de chaque semaine, ou plus souvent si c'est nécessaire, avoir à sa disposition un vêtement de dessus (overall) et un couvre-tête, marqués, parfaitement lavés et séchés et à son usage exclusif, qu'il portera constamment pendant le travail.	*Idem.* pour autant que le travail des adolescents et femmes n'est pas prohibé dans ces locaux.	

V.B.	A.B.	S.B.
Prescription pour les industries dans lesquelles se forme ou se répand de la poussière toxique, pour l'industrie du plomb et la céramique, tant que la dernière emploie des vernis plombifères.		

10° *Chauffage.*

V.B.	A.B.	S.B.
Tout local dans lequel le travail exige peu de mouvement du corps doit avoir une température d'au moins 10° C.	Le chef de district peut exiger plus de 10°C, s'il le juge nécessaire. Dans les bureaux, au moins 15°C. Dans les magasins de débit, le chef de district peut fixer d'autres prescriptions.	A l'endroit où s'effectue le travail au moins 5°C.
Les toits et les murs doivent être aménagés de telle façon que les ouvriers soient protégés contre les perturbations atmosphériques. Les toits en tuiles ou en métal, situés à moins de 4 mètres du plancher, doivent être lambrissés.	*Idem.*	

11° *Chaleur excessive.*

V.B.	A.B.	S.B.
Dans les locaux où la température dépasse 25°C., des moyens appropriés doivent être employés pour l'abaissement ou pour en diminuer les fâcheux effets sur les ouvriers. Dans le cas où elle dépasse 32°C., le chef de district peut déterminer la durée du travail.	Entre les températures de 25° et 32°C., les adolescents et les femmes peuvent effectuer leur travail dans les mêmes conditions que pour V.B.; au-dessus de 32°C., seulement quand la température de l'air extérieur, mesurée à l'ombre, est au plus de 3°C. inférieure à celle du local.	

12° *Froid excessif.*

V.B.	A.B.	S.B.
Dans les locaux où, par suite de réfrigération artificielle, la température se trouve être inférieure à 7°C., le chef de district peut déterminer la durée du travail.	Le travail des adolescents est prohibé dans ces locaux.	

13° *Sol froid ou humide.*

V.B.	A.B.	S.B.
L'emplacement où s'effectue le travail doit être recouvert d'un plancher ou d'un lattis.		

<table>
<tr><th>V.B.</th><th>A.B.</th><th>S.B.</th></tr>
<tr><td colspan="3">14º Ventilation.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Les locaux doivent être convenablement ventilés en évitant les courants d'air incommodes.
Dans tous les cas, la surface totale des ouvertures, qui se trouvent en communication directe avec l'air extérieur, doit être de 5 dm² par personne et avoir au moins 40 dm², dont au moins le 1/3 doit être situé à 1 m. 80 ou plus au-dessus du sol et être indépendant des 2/3 restants.
Pendant les périodes de repos, les locaux doivent être aérés le plus possible.</td><td>Au moins 3 m² au total et 15 dm² par ouvrier, dont 1/3 ne peut pas être fermé entre le commencement et la fin de la période journalière de travail.</td></tr>
<tr><td colspan="3">15º Vapeurs, gaz et poussières.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Tout local doit être exempt de vapeurs ou gaz nuisibles ou incommodes, d'eaux de vidange, d'égouts, de cabinets d'aisance, d'accumulation de fumier ou ordures, de puits de vidange, d'écuries, etc.
On doit obvier à la production et à la diffusion des vapeurs et gaz nuisibles ou incommodes et des poussières. Dans les locaux où ces conditions ne sont pas suffisamment remplies, on mettra en usage les moyens nécessaires pour en débarrasser les locaux.
Dans chaque cas, le chef du district pourra prescrire des mesures complémentaires aux fins d'atteindre ce but, mesures qui seront déterminées par les circonstances.</td><td>Dans le cas de l'emploi d'outils pneumatiques, on doit obvier à la diffusion des poussières par des dispositifs de succion ou autres.</td></tr>
<tr><td>Dans le cas où les gaz, vapeurs ou poussières doivent être expulsés mécaniquement, l'installation devra être aménagée de telle sorte que de l'air frais soit constamment introduit, lequel, dans la période froide, devra être chauffé convenablement.
Près d'un local où il est à craindre que des vapeurs ou gaz non appropriés à l'inspiration ne s'échappent, on aménagera un appareil d'inspiration, afin d'assurer toujours la quantité d'air pur ou d'oxygène nécessaire.</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">16. Toutes les bouteilles, pots, canettes, boîtes ou fûts qui contiennent des composés toxiques du plomb ou des dissolvants volatils de matières organiques toxiques, doivent porter un signe distinctif parfaitement visible et qui indique qu'ils contiennent une matière vénéneuse.</td><td></td></tr>
</table>

V.B.	A.B.	S.B.
17° *Eau potable.*		
A ceux auxquels il ne sera pas fourni de bonne eau potable ou toute autre boisson exempte d'alcool, et ce en quantité suffisante et gratuitement, le chef de district pourra l'exiger.	Dans le cas où cette condition ne serait pas remplie, tout travail d'adolescent ou de femme serait prohibé.	A fournir eau potable gratuitement et en quantité suffisante.
18° *Local servant à la fois de dortoir.*		
Nul local insalubre ne pourra servir de dortoir.	Défense générale aux adolescents et femmes d'y travailler.	
19° *Examen médical.*		
Tout chef ou directeur de fabrique ou atelier doit, en tenant compte des indications du chef de district, permettre, sur la demande de celui-ci, l'examen médical de personnes, qu'il a désignées, par un médecin de l'inspection du travail ou par un autre médecin désigné par le Ministre ou en son nom, et cela hors la présence d'un troisième.	Le chef de district peut exiger que, pour tout adolescent ou femme, ou pour quelques-uns d'entre eux, travaillant dans une fabrique ou dans un atelier désigné par lui, une déclaration soit faite, dès la connaissance de cette exigence ; déclaration d'où il ressort que le travail dans cette fabrique ou cet atelier est sans présenter de danger particulier pour la santé ou la vie de la personne considérée. Cette déclaration ne peut être délivrée qu'après examen par le médecin désigné par le chef du district.	Tout tailleur de pierres doit être en possession d'une carte à lui destinée, qui n'est livrable que contre une attestation témoignant que l'ouvrier a subi l'examen du médecin désigné. Il n'est pas délivré semblable carte aux personnes n'ayant pas 21 ans, s'il ressort de l'examen que le travail de la taille des pierres est dangereux pour leur santé. A tout ouvrier ayant 21 ans et plus, semblable carte est délivrée. En dessous de 18 ans la carte n'est valable que pour un an, à partir de 18 ans pour trois ans.

20° *Inspections médicales obligatoires.*

Dans les locaux où des matières indiquées comme vénéneuses sont travaillées, les fonderies de caractères, les imprimeries et les installations de stéréotypie, et dans les locaux où l'on travaille le lin et le chanvre, sans l'aide de machine motrice, ainsi que dans l'industrie céramique où l'on emploie le vernis plombifère (voir ci-dessous) :

Les femmes et adolescents ne peuvent effectuer de travail, sans autorisation résultant d'un examen médical. Ils doivent être porteurs d'un certificat valable, conservé par l'employeur, qui reste la propriété de la personne examinée et est valable pour deux ans.

Mêmes prescriptions concernant les adolescents, en surplus : pour le travail dans tous les locaux où sont travaillés les alliages et composés de plomb, pour le travail dans tous les locaux de filature mécanique, ainsi que ceux où le coton et le jute sont préparés pour le filage.

PRESCRIPTIONS SPÉCIALES IMPOSÉES A CERTAINES INDUSTRIES

A. *Industrie céramique.*

Travail dans lequel sont préparés, appliqués ou manipulés des composés plombeux, contenant à l'état sec plus de 1/2 % en poids de plomb sous une autre forme que du sulfure de plomb (galène et minerai de plomb), ou dans lequel sont manipulés des objets sur lesquels ces composés sont appliqués.

1° Préparation du vernis.

2° Application du vernis.

3° Manipulation des objets vernis.

4° La mise en cassettes et le chargement des fours.

5° Préparation et broyage et mélange des couleurs céramiques.

6° Décoration des objets vernis et application par pulvérisation des couleurs, quand l'une et l'autre se trouvent être pratiquées d'une manière jugée dangereuse.

7° *Idem*, mais par des procédés peu dangereux.

8° Travaux non mentionnés dans des locaux où il est également procédé à une des opérations précitées.

Aucune personne en dessous de 16 ans ou aucune personne du sexe féminin de 16 ans et plus ne peut effectuer de travail aux paragraphes 1, 2, 5 ou 6, ainsi que pour le 3, sauf par les personnes du sexe féminin célibataires ayant 16 ans ou plus, à moins que :

a) Les composés en présence ne soient transformés en émail par fusion ;

b) Le vernis, agité pendant une heure avec de l'acide chlorhydrique à 0,25 %, ne dépose pas plus de 2 1/2 % de plomb, calculé comme protoxyde de plomb, l'un et l'autre dosés suivant la méthode prescrite par l'arrêté ;

c) A l'ouvrière, un vêtement de dessus et un couvre-tête propres ne lui soient fournis une ou plusieurs fois par semaine ;

d) Vestiaire, lavabo, etc., ne soient mis à sa disposition ;

e) L'examen médical ne l'ait déclarée bonne pour ce travail ;

f) etc.

Nulle personne au-dessous de 16 ans ne peut être admise au travail du paragraphe 4, toute ouvrière de 16 ans ou plus, seulement aux conditions précitées.

Toute personne au-dessous de 16 ans ou toute personne du sexe féminin de 16 ans et plus, est autorisée à effectuer le travail paragraphe 7, si un lavabo est mis à sa disposition, et le travail paragraphe 8, s'il est satisfait aux conditions *c*, *d* et *f*, pour autant que le chef du district le juge nécessaire.

Le chef du district peut émettre certaines exigences concernant les espaces libres afférents aux paragraphes 1 et 2.

B. *Industrie textile.*

1° Locaux de filage ou tissage où l'air est humidifié artificiellement. Dans ces locaux se trouvent appendus, tant dans le milieu que près des murs, un nombre suffisant de bons thermomètres à réservoir humide, tels qu'on les trouve dans les psychromètres. Tant que la température extérieure, à l'ombre, ne dépasse pas 32°C., les thermomètres humides ne peuvent indiquer plus de 25°C. Si le cas survient, nul adolescent ou femme n'est plus admis au travail dans le local considéré, à moins que la température extérieure ne dépasse 32°C., auquel cas le thermomètre humide ne peut indiquer plus de degrés C. au-dessus de 25°C. que la température extérieure est au-dessus de 32°C.

L'eau utilisée à l'humidification doit être suffisamment propre et les conduites d'adduction tenues en un parfait état de propreté.

2º Filature mécanique et préparation du coton et du jute pour le filage.

Les adolescents ne sont admis dans les locaux où sont effectués de tels travaux que pourvus d'un certificat médical valable.

3º Dans les ateliers de tissage du coton et de lin, les bobines devront être disposées de telle sorte que la succion de fil ne soit pas possible (pas encore mis en vigueur).

4º Travail du lin.

a) Avec machine motrice.

Aucun adolescent ne pourra être admis au travail sans certificat médical valable.

b) Sans machine motrice.

Nulle personne du sexe féminin au-dessous de 18 ans ne pourra être admise au travail.

Nulle personne du sexe masculin au-dessous de 18 ans ne pourra être admise qu'avec certificat médical valable.

S'il y a dans la fabrique ou l'atelier plus de trois personnes employées, il doit se trouver entre les écangueurs des cloisons épaisses d'une hauteur et d'une largeur suffisantes, à moins que leur distance ne soit pas inférieure à 1 m. 50 ; de plus, aucun déchet de lin ne pourra être déchargé pendant la période des autres travaux, ensuite le lin ne pourra être séché à l'intérieur de la maison sur feu ouvert, à moins que la fumée de ce feu ne soit expulsée par une cheminée tirant bien. Il sera pratiqué des ouvertures pour la ventilation, réparties sur deux murs opposés et si c'est nécessaire dans le toit, soit d'une superficie totale d'au moins 1/5 du plancher. Les ouvertures seront munies de volets.

Travail défendu sans conditions.

Un adolescent ou une femme ne peut déplacer de fardeaux, dans le cas où ce travail exige, soit à l'évidence, soit selon le jugement du chef de district, un trop grand effort, ou quand pour d'autres raisons il y a danger pour sa santé.

Une personne au-dessous de 16 ans ne peut effectuer aucun travail de dépaquetage, triage, classement ou marquage de linge sale, manipulations de chiffons ou ordures, consistant dans la propulsion d'un tricycle de livraison.

Aucune personne au-dessous de 15 ans ne peut effectuer de travaux pénibles dans les tourbières, à moins que le chef du district ait déclaré qu'il n'existe aucun danger pour sa santé, ni des travaux quels qu'ils soient, payés à la pièce.

Aucun adolescent de 15 ans et plus ne peut effectuer de travail à la pièce dans le cas où le chef de district en aurait reconnu le danger pour sa santé.

Aucune jeune personne ou femme ne peut être admise à travailler dans une fabrique ou un atelier, s'il ne lui est offert un aménagement quelconque qui lui permette de s'asseoir pendant le travail, dans le cas où le chef de district l'aurait exigé.

Les magasins de débit et pharmacies doivent aussi être pourvus de sièges, autant de sièges qu'il y a d'adolescents et de femmes en fonction, simultanément. Il doit leur être offert l'occasion d'en faire usage.

Imprimerie BUTTNER-THIERRY, 48-50, avenue de la Gare. — Saint-Ouen.